

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 224 024
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86114578.7

(51) Int. Cl. 4: C07F 7/08, A01N 55/00

(22) Anmeldetag: 21.10.86

(30) Priorität: 26.10.85 DE 3538139
31.05.86 DE 3618354

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

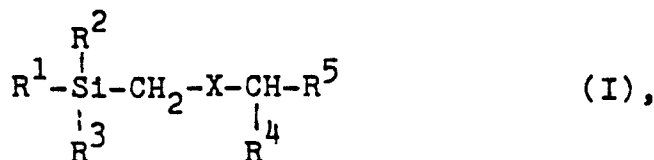
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Schubert, Hans Herbert, Dr.
Geisenheimer Strasse 95
D-6000 Frankfurt am Main 71(DE)
Erfinder: Salbeck, Gerhard, Dr.
Frankfurter Strasse 34
D-6268 Hofheim am Taunus(DE)
Erfinder: Lüders, Walter, Dr.
Feldbergstrasse 16
D-6056 Heusenstamm(DE)
Erfinder: Knauf, Werner, Dr.
Im Kirschgarten 24
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)
Erfinder: Waltersdorfer, Anna, Dr.
Rauenthaler Weg 28
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

(54) Neue Silanderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

(57) Die Verbindungen der Formel (I)



EP 0 224 024 A1

worin

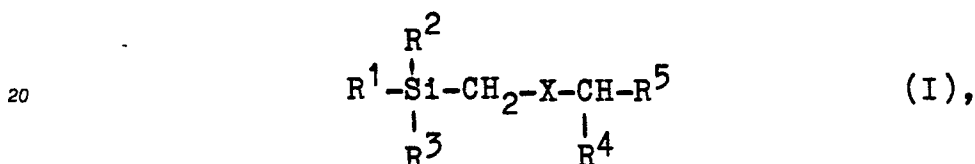
X = CH₂, O, S, NR⁶, R¹ = Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, (subst.) Phenyl oder (subst.) Naphthyl,
R², R³ = Alkyl, Alkenyl, Phenyl oder R² und
R³ eine Alkylkette, R⁴ = -H, -CN, -CCl₃, -C≡CH, Alkyl, F, -C(S)-NH₂, R⁵ = Pyridyl, Furyl, Thienyl, Phthalimidyl,
Di(C₁-C₄)alkylmaleinimidyl, Thiophthalimidyl, Dihydrophthalimidyl, Tetrahydrophthalimidyl, die alle substituiert
sein können, subst. Phenyl oder R⁴ und R⁵ -zusammen mit dem sie verbrückenden Kohlenstoffatom -einen
gegebenenfalls substituierten Indanyl-, Cyclopentenoyl- oder Cylopentenyl-Rest bedeuten, wobei Verbindungen
der Formel I, worin R¹ = Phenyl, das in para-Position durch (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen oder (C₁-C₄)Alkyl substituiert
ist; R², R³ = CH₃; X = O; R⁴ = H und R⁵ = 3-Phenoxyphenyl oder (4-Fluoro-3-phenoxy)phenyl bedeuten,
ausgenommen sind, besitzen vorteilhafte insektizide, akarizide und nematizide Eigenschaften.

Neue Silanderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel

Die bisher bekannten Grundstrukturen insektizider, akarizider und nematozider Wirkstoffe umfassen so unterschiedliche Substanzgruppen wie z.B. die Phosphorsäurederivate, die Chlorkohlenwasserstoffe, die N-Methylcarbamate, die Cyclopropan-carbonsäureester und die Benzoylharnstoffe, um nur einige der wichtigsten zu nennen. Erstaunlicherweise sind jedoch zur Zeit (mit einer einzigen Ausnahme, s. Japanische Offenlegung Nr. 60 123 491) noch keinerlei insektizide, akarizide und nematozide Verbindungen beschrieben, die ein das Element Silicium enthaltendes Grundgerüst besitzen (C. Worthing, The Pesticide Manual, 7. Ausgabe, Lavenham 1983; S. Pawlenko, Organo-Silicium-Verbindungen, in: Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Band XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980; R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bde. 1, 6 und 7, Springer-Verlag, Berlin 1970, 1981). Die gleiche Tatsache gilt für den Herbizid-Sektor und auch die Fungizidforschung hat bisher erst in einem Fall zur Entdeckung einer siliciumhaltigen Basisstruktur für Triazolfungizide geführt (EP-A 68813).

Es wurden nun neue Wirkstoffe mit einer siliciumhaltigen Grundstruktur auf dem Gebiet der Insektizide, Akarizide und Nematozide mit vorteilhaften Anwendungseigenschaften gefunden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher die Verbindungen der Formel (I), ihre verschiedenen optischen Isomeren und deren möglichen Gemische,



worin

X = CH₂, O, S, NR⁶,

R¹ = (C₂-C₁₈)Alkyl, (C₅-C₇)Cycloalkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, wobei alle diese Substituenten gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können, mit Ausnahme von Pentafluorphenyl,

R², R³ = unabhängig voneinander (C₁-C₃)Alkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, Phenyl oder R² und R³ eine Alkylkette, die zusammen mit dem Siliciumatom einen unsubstituierten oder (C₁-C₄)alkyl-substituierten Heterocyclus mit vier bis sechs Ringgliedern ergibt,

R⁴ = -H, -CN, -CCl₃, -C≡CH, (C₁-C₄)Alkyl, F, -C(=S)-NH₂,

R⁵ = Pyridyl, Furyl, Thienyl, die alle substituiert sein können, Phthalimidyl, Di(C₁-C₄)-alkylmaleinimidyl, Thiophthalimidyl, Dihydrophthalimidyl, Tetrahydrophthalimidyl, substituiertes Phenyl mit Ausnahme von 4-Acetylphenyl, 2-Chlorphenyl und 4-Ethoxycarbonylacetyl-phenyl, oder R⁴ und R⁵ zusammen mit dem sie verbrückenden Kohlenstoffatom einen gegebenenfalls substituierten Indanyl-, Cyclopentenyl- oder Cylopentenyl-Rest und

R⁶ = H, (C₁-C₃)Alkyl oder Phenyl

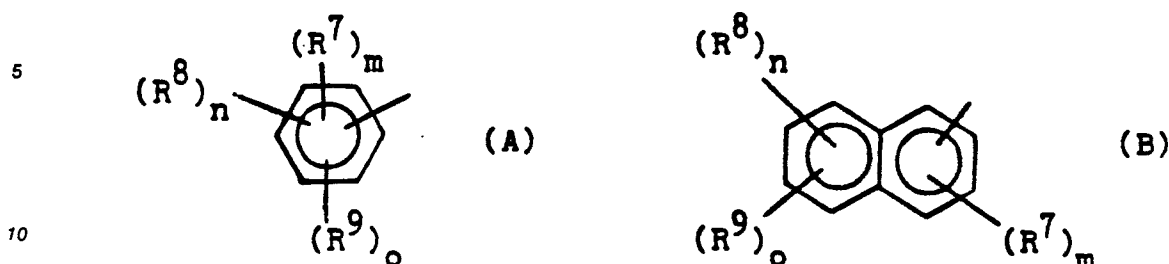
bedeuten, wobei Verbindungen der Formel I, worin R¹ = Phenyl, das in para-Position durch (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen oder (C₁-C₄)Alkyl substituiert ist; R², R³ = CH₃; X = O; R⁴ = H und R⁵ = 3-Phenoxyphenyl oder (4-Fluoro-3-phenoxy)phenyl bedeuten, ausgenommen sind.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkyl R¹ steht vorzugsweise (C₂-C₁₂)Alkyl, das durch Halogen oder (C₁-C₄) Alkoxy substituiert sein kann. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, 3,3-Dimethylbutyl, n-Octyl, N-Decyl, n-Dodecyl und n-Octadodecyl genannt.

Als gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl R¹ steht, vorzugsweise gegebenenfalls mono- oder disubstituiertes Cyclohexyl, wobei als Substituenten bevorzugt (C₁-C₄)Alkyl, Halogen und (C₁-C₄)Alkoxy in Betracht kommen.

Als gegebenenfalls substituiertes Alkenyl R¹ steht bevorzugt (C₄-C₈)Alkenyl, das ein- oder mehrfach durch Halogen und/oder ein- oder zweifach durch (C₁-C₄)Alkoxy substituiert sein kann. Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes 3-Butenyl, 5-Hexenyl und 7-Octenyl genannt.

Als gegebenenfalls substituiertes Phenyl R¹ oder Naphthyl R¹ steht bevorzugt ein Phenyl- bzw. Naphthyl-Rest der allgemeinen Formeln (A) bzw. (B),



worin $0 \leq m + n + o \leq 4$ und m, n, o die Werte 0 bis 4 für Formel (A) oder 0 bis 3 für Formel (B) besitzen können. R^7, R^8 und R^9 stehen unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Hydroxy substituiertes (C_1-C_4) Alkyl, Tri (C_1-C_4) alkylsilyl, Halogen, Nitro, Cyano, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, Amino, (C_3-C_7) Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy, (C_1-C_5) Alkoxy, (C_2-C_4) Alkenyloxy, (C_2-C_4) Alkynyloxy, Hydroxycarbonyl, (C_1-C_4) Alkylthio, $-(C_3-C_7)$ Cycloalkyloxy, (C_1-C_6) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkoxycarbonyl, (C_2-C_4) Alkenyloxycarbonyl, (C_3-C_5) Alkynyloxycarbonyl, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_3) Halogenalkoxy, (C_1-C_3) Halogenalkylthio, Halogen (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4) alkoxy, Halogen (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkoxy, (C_2-C_4) Alkenyloxy (C_1-C_4) alkoxy, Halogen (C_2-C_4) alkenyloxy, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4) alkylthio, (C_1-C_4) Alkylthio (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio (C_1-C_4) alkylthio, Halogen (C_1-C_4) alkoxycarbonyl, Halogen (C_2-C_4) alkenyloxycarbonyl, Di (C_1-C_6) alkylamino oder zwei der Reste R^7, R^8, R^9 bilden, wenn sie orthoständig zueinanderstehen, einen Methylendioxy-, Ethylendioxy- oder (C_3-C_5) -Alkylene-
 25 R^7, R^8 und R^9 bedeuten bevorzugt Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_1-C_5) Alkoxy, (C_2-C_4) Alkenyloxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_3) Halogenalkoxy.

Bevorzugt steht der Rest R^1 für einen Phenylrest, der 0 -3 Substituenten aus der für $R^7 -R^9$ angegebenen Auswahl besitzt. Besonders bevorzugt sind Phenylreste mit 1 -3, insbesondere mit 1 -2 Substituenten in m-bzw. p-Stellung, ausgewählt unter den oben beschriebenen Resten $R^7 -R^9$, wobei
 30 Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_3) Halogenalkoxy, (C_1-C_5) Alkoxy bevorzugt sind.

Spezielle Beispiele für den Rest R^1 sind im Anschluß aufgezählt, obgleich die unter die Erfindung fallenden Reste R^1 nicht auf die beispielhaft genannten beschränkt sind.

Als spezielle Beispiele für R^1 werden genannt:

Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, 3,3-Dimethylbutyl, n-Octyl, N-Decyl, n-Octadecyl, Cyclohexyl, Benzyl, 5-
 35 Hexenyl, 7-Octenyl, 1-Naphthyl, Phenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 4-Chlorphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 2-Naphthyl, 3,4-Dichlorphenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Methylthiophenyl, 4-Methoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3,4-Methylendioxyphenyl, 4-Difluormethylthiophenyl, 4-Trifluormethylthiophenyl, 3,4-Difluormethylendioxyphenyl, 4-Cyanophenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 3,4-Difluorphenyl, 3,4-Dibromphenyl, 4-Chlor-3-fluorphenyl, 3-Chlor-4-fluorphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 3-Brom-4-chlorphenyl, 4-Difluormethoxyphenyl, 3,4-Bis(difluormethoxy)phenyl, 4-Trifluormethoxyphenyl, 3,4-Bis(trifluormethoxy)phenyl, 4-Methoxy-3,5-dimethylphenyl, 3,4-Trifluorethylendioxyphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 3,4-Difluorethylendioxyphenyl, 4-Isopropenylphenyl, 4-Vinylphenyl, 4-(2,2-Dichlorvinyl)phenyl, 4-Chlor-3-methylphenyl, 3-Brom-4-fluorphenyl, 3-Fluor-4-bromphenyl, 4-Fluor-3-methylphenyl, 3-Fluor-4-methylphenyl, 3-Brom-4-methylphenyl, 3,4-Diethylphenyl, 3,4-Diisopropylphenyl, 3-Ethyl-4-methylphenyl, 4-Isopropyl-3-methylphenyl, 4-Methylsulfoxyphenyl, 4-Allylphenyl, 4-Acetylphenyl, 4-Carbethoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-7-yl, 3,5-Dichlor-4-methylphenyl, Indan-5-yl, 4-Propargylphenyl, 3-Methoxy-4-methylphenyl, 4-Methoxymethylphenyl 4-(1-Chlorethylen-1-yl)phenyl, 4-(2-Chlorallyl)phenyl, 4-Isobutyrylphenyl, 4-Methoxycarbonylphenyl, 3-Nitro-4,5-dimethylphenyl, 3-Ethoxy-4-bromphenyl, 3-Chlor-4-methoxyphenyl, 4-Brom-3-chlorphenyl, 3,4-(Di-tert.-butyl)phenyl, 4-Ethyl-3-methylphenyl, 4-tert.-Butyl-3-methylphenyl, 4-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)phenyl, 4-(2,2-Dichlorvinyl)oxyphenyl, 4-(2,2,2-Trifluorethoxy)phenyl, 4-Pentafluorethoxyphenyl, 4-(Chlordifluormethoxy)phenyl, 4-(Chlorfluormethoxy)phenyl, 4-(Dichlorfluormethoxy)phenyl, 4-(1,1-Difluorethoxy)phenyl, 4-(1,2,2-Trichlor-1,2-difluorethoxy)phenyl, 4-(2-Brom-1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl, 4-(2-Propinyloxy)-phenyl, 4-(1-Propinyloxy)-phenyl, 4-Allyloxyphenyl, 4-Ethinyloxyphenyl, 4-(2-Chlorethynyl)phenyl, 4-(n-Propoxy)phenyl, 4-Isopropoxyphenyl, 4-Cyclopentyloxyphenyl, 4-(n-Amyloxy)phenyl, 4-Isobutoxyphenyl, 4-Jodphenyl, 4-Vinyloxyphenyl, 4-Biphenyl, 4-(n-Butoxy)phenyl, 4-(sec.-Butoxy)phenyl, 6-Methyl-2-naphthyl, 4-Phenoxyphenyl, 4-(2-Jod-1,1-difluorethoxy)phenyl, 4-Cyclohexyloxyphenyl, 3-Chlor-4-ethoxyphenyl, 4-Formylphenyl, 4-Ethoxymethylphenyl, 4-Trifluoracetyloxyphenyl, 4-(1-Ethoxyethyl)-phenyl, 4-(1-Methoxyethyl)phenyl, 4-Ethoxy-3-methylphe-
 55

nyl, 4-(2-Methylpropenyl)phenyl, 4-(1,2,2-Trifluorvinyl)oxy)phenyl, 3,4-Diethoxyphenyl, 4-Ethynylphenyl, 4-Ethoxy-3,5-dimethylphenyl, 4-Ethoxy-3-methoxyphenyl, 4-Ethylthiophenyl, 4-(2,2,2-Trifluoroethoxycarbonyl)phenyl, 4-(2-Chlorethoxy)phenyl, 4-(1-Buten-2-yl)-phenyl, 4-(2-Buten-2-yl)phenyl, 4-Methoxymethylthiophenyl, 4-(1,2-Dichlorvinyl)oxy)phenyl, 4-(2,3-Dichlorallyl)oxy)phenyl, 4-(2-Jod-1-fluorvinyl)oxy)phenyl, 4-(2-Fluorethoxy)phenyl, 4-(2-Chlor-1,1-difluorethoxy)phenyl, 4-(2-Chlor-1-fluorvinyl)oxy)phenyl, 4-Isopropylthiophenyl, 4-(2,2-Dichlor-1,1-difluorethoxy)phenyl, 4-(2,2-Dichlor-1-fluorvinyl)oxy)phenyl, 4-(1,1,2,2-Tetrafluorethoxy)phenyl, 3-Chlor-4-ethoxyphenyl, 4-(Tetrahydro-3-furyl)oxy)phenyl, 4-Ethylthio, 3-Ethoxyphenyl, 4-Allylthiophenyl, 4-Methoxymethylthiophenyl, 4-(2,2-Dichlorvinyl)oxy)phenyl, 4-(1,1,1-trifluorethoxy)phenyl.

R^2 und R^3 stehen bevorzugt für einen (C₁-C₃)Alkylrest wie Methyl, Ethyl, i-Propyl und n-Propyl oder

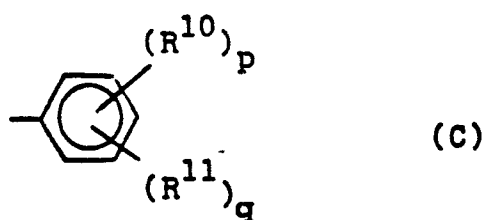
R^2 und R^3 bilden eine Alkylkette, die - zusammen mit dem Siliciumatom - einen vier-bis sechsgliedrigen Ring wie z.B. Silacylobutan, Silacyclopentan oder Silacyclohexan ergibt.

R^4 steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano oder (C₁-C₄)Alkyl, besonders bevorzugt für Wasserstoff.

Als substituiertes Phenyl R^5 steht bevorzugt ein Phenylrest der allgemeinen Formel (C),

15

20

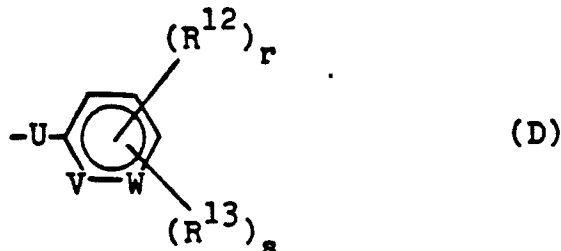


25

worin R^{10} und R^{11} -unabhängig voneinander -H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Halogenalkyl, Phenyl, N-Pyrrolyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (D) bedeuten kann,

30

35



40

worin R^{12} und R^{13} -unabhängig voneinander -wiederum H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy und (C₁-C₄)Halogenalkyl bedeuten können.

U steht für -CH₂-, >C=O, -O- oder -S-, bevorzugt für -O-, V und W stehen für CH oder N, worin beide gleichzeitig CH bedeuten können; für V = N gilt jedoch W = CH und vice versa.

Weiterhin gilt bezüglich der Formeln (C) und (D):

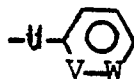
p, q = eine ganze Zahl von 0 bis 5 mit der Bedingung, daß die Summe p + q eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten muß,

r, s = 0, 1 oder 2, mit der Bedingung, daß die Summe von r + s = 0, 1 oder 2 sein muß, und der Bedingung, daß, falls R^{10} oder R^{11} der Gruppierung (D) entspricht, p, q = 0 oder 1 und p + q = 1 oder 2 bedeuten muß.

50

Von diesen Resten für R^5 sind von besonderer Bedeutung Reste der Formel (C), worin $(R^{10})_p = H$ oder 4-Fluor und $(R^{11})_q$ in 3-Stellung des Phenylrest orientiert ist und den Rest

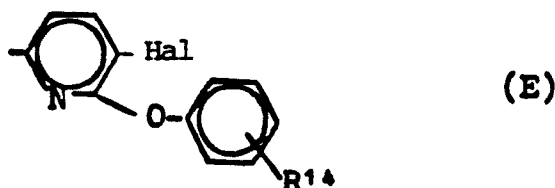
55



bedeutet,

Als gegebenenfalls substituiertes Pyridyl R⁵ steht eine monosubstituierte Pyridyl-Gruppe der allgemeinen Formel (E),

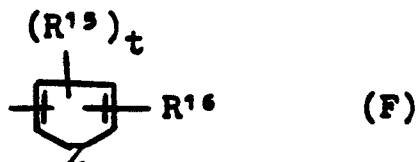
5



15 worin R¹⁴ = Halogen außer J, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder (C₁-C₄)Halogenalkyl und Hal = Halogen, insbesondere Fluor, oder H bedeutet.

Als gegebenenfalls substituiertes Thienyl R⁵ oder Furyl R⁵ steht ein Heterocyclus der allgemeinen Formel (F),

20



worin $Z = 0$. S.

$R^{15} = H, \text{Halogen}, (C_1-C_4)\text{Alkyl}, (C_1-C_4)\text{Alkoxy}, (C_1-C_4)\text{Halogenalkyl}, \text{CN oder NO}_2$
und

30 R¹⁶ = gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Propargyl, Allyl bedeutet.

Substituierte Phenylreste für R⁵ sind für die Erfindung von besonderer Wichtigkeit.

Als typische Beispiele für die Gruppe R^S werden folgende Reste angegeben:

Pentafluorophenyl, 5-Benzyl-3-furyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 3-(4-Fluorophenoxy)phenyl, 3-(4-Chlorophenoxy)phenyl, 3-(4-Bromophenoxy)phenyl, 3-(3-Fluorophenoxy)phenyl, 3-(3-Chlorophenoxy)phenyl, 3-(3-Bromophenoxy)phenyl, 3-(2-Fluorophenoxy)phenyl, 3-(2-Chlorophenoxy)phenyl, 3-(2-Bromophenoxy)phenyl, 3-(4-Methylphenoxy)phenyl, 3-(3-Methylphenoxy)phenyl, 3-(2-Methylphenoxy)phenyl, 3-(4-Methoxyphenoxy)-phenyl, 3-(3-Methoxyphenoxy)phenyl, 3-(2-Methoxyphenoxy)phenyl, 3-(4-Ethoxyphenoxy)phenyl, 3-(Phenylthio)phenyl, 3-(4-Fluorophenylthio)phenyl, 3-(3-Fluorophenylthio)phenyl, 3-Benzoylphenyl, 3-Benzylphenyl, 3-(4-Fluorobenzyl)phenyl, 3-(4-Chlorobenzyl)phenyl, 3-(3,5-Dichlorophenoxy)phenyl, 3-(3,4-Dichlorophenoxy)phenyl, 3-(4-Chlor-2-methylphenoxy)phenyl, 3-(2-Chlor-5-methylphenoxy)phenyl, 3-(4-Chlor-5-methylphenoxy)phenyl, 3-(4-Ethylphenoxy)phenyl, 3-(3-Chlor-5-methoxyphenoxy)phenyl, 3-(2,5-Dichlorophenoxy)-phenyl, 3-(3,5-Dichlorobenzoyl)phenyl, 3-(3,4-Dichlorobenzoyl)phenyl, 3-(4-Methylbenzyl)phenyl, 3-(4-Isopropoxyphenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-phenoxyphenyl, 4-Chlor-3-phenoxyphenyl, 4-Brom-3-phenoxyphenyl, 4-Fluor-3-(4-fluorophenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(4-chlorophenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(4-bromophenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(4-methylphenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(4-methoxyphenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(3-fluorophenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(3-chlorophenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(3-bromophenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(3-methoxyphenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(4-ethoxyphenoxy)phenyl, 4-Fluor-3-(2-fluorophenoxy)phenyl, 3-Methoxy-5-phenoxyphenyl, 2-Fluor-3-phenoxyphenyl, 2-Fluor-3-(4-fluorophenoxy)phenyl, 2-Fluor-3-(3-fluorophenoxy)phenyl, 2-Fluor-3-(2-fluorophenoxy)phenyl, 3-Fluor-5-(4-fluorophenoxy)phenyl, 3-Fluor-5-(3-fluorophenoxy)phenyl, 3-Fluor-5-(2-fluorophenoxy)phenyl, 4-Methyl-3-phenoxyphenyl, 3-Fluor-5-(4-methylphenoxy)phenyl, 3-Fluor-5-(3-methoxyphenoxy)phenyl, 2-Fluor-5-(4-fluorophenoxy)phenyl, 2-Fluor-5-(3-fluorophenoxy)phenyl, 2-Fluor-5-(2-fluorophenoxy)-phenyl, 2-Chlor-3-phenoxyphenyl, 3-Fluor-5-phenoxyphenyl, 2-Fluor-5-phenoxyphenyl, 2-Chlor-5-phenoxyphenyl, 2-Brom-5-phenoxyphenyl, 4-Chlor-3-(3-methylphenoxy)phenyl, 4-Chlor-3-(4-fluorophenoxy)phenyl, 3-Chlor-5-phenoxyphenol, 3-Brom-5-phenoxyphenyl, 4-Brom-3-phenoxyphenyl, 4-Trifluormethyl-3-phenoxyphenyl, 4-Fluor-3-phenylthiophenyl, 4-Fluor-3-benzylphenyl, 3-(2-Pyridyloxy)phenyl, 3-(3-Pyridyloxy)phenyl, 4-Fluor-3-(2-pyridyloxy)phenyl, 4-Chlor-3-(2-pyridyloxy)phenyl, 4-Brom-3-(2-pyridyloxy)phenyl, 4-Methyl-3-(2-pyridyloxy)phenyl, 4-Fluor-3-(3-pyridyloxy)phenyl, 4-Chlor-3-(3-pyridyloxy)phenyl, 4-Brom-3-(3-pyridy-

loxy)phenyl, 4-Methyl-3-(3-pyridyloxyphenyl), 2-Methyl-3-phenylphenyl, 2-Methyl-3-(N-pyrrolyl)phenyl, 6-Phenoxy-2-pyridyl, 6-(4-Fluorphenoxy)-2-pyridyl, 6-(4-Chlorphenoxy)-2-pyridyl, 6-(4-Bromphenoxy)-2-pyridyl, 6-(4-Methylphenoxy)-2-pyridyl, 6-(4-Methoxyphenoxy)-2-pyridyl, 6-(4-Ethoxyphenoxy)-2-pyridyl, 6-(3-Fluorphenoxy)-2-pyridyl, 6-(3-Chlorphenoxy)-2-pyridyl, 6-(3-Bromphenoxy)-2-pyridyl, 6-(3-Methoxyphenoxy)-2-pyridyl, 6-(2-Fluorphenoxy)-2-pyridyl, 6-(2-Chlorphenoxy)-2-pyridyl, 6-(2-Bromphenoxy)-2-pyridyl, 5-Propargyl-3-furyl, N-Phthalimidyl, N-3,4,5,6-phthalimidyl, 2-Methyl-5-propargyl-3-furyl, 4-t-Butylphenyl, 4-Methylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-(2-Chlor-4-trifluormethyl-2-pyridyloxy)phenyl, 4-Cyclohexylphenyl, 4-Difluormethoxyphenyl, 4-Biphenyl und 4-Trimethylsilylphenyl.

Weitere typische Beispiele für die Gruppe $-\overset{\text{R}_4}{\underset{|}{\text{C}}}\text{H}-\text{R}^5$ sind:

2-Allyl-3-methylcyclopent-2-en-1-on-4-yl, 4-Phenylindan-2-yl.

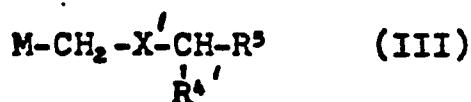
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man

a) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (II),



worin Y eine

nucleofuge Abgangsgruppe wie beispielsweise Halogen oder Sulfonat bedeutet, mit einem metallorganischen Reagenz der allgemeinen Formel (III),

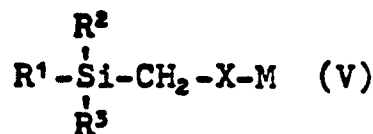
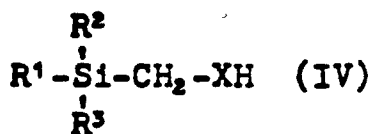


worin M einem

Alkalimetall-oder Erdalkalimetall-Äquivalent, insbesondere Li, Na, K, Mg, X' einer Methylengruppe und $\text{R}^{4'}\text{H}$, CN, F oder $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{Alkyl}$ entspricht,

oder

b) ein Silan der allgemeinen Formel (IV) oder (V)



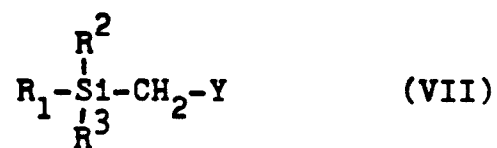
mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VI



gegebenenfalls in Gegenwart einer Base,

oder

c) ein Silan der allgemeinen Formel (VII)

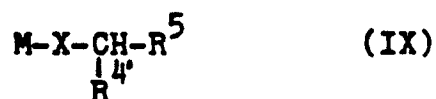


mit einer XH-aciden Verbindung des Typs (VIII)



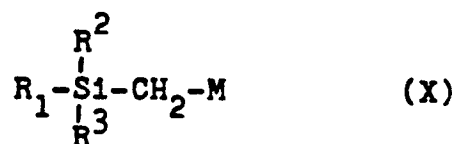
in Gegenwart einer Base

oder mit einer metallorganischen Verbindung des Typs IX

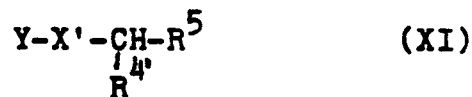


oder

d) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (X)

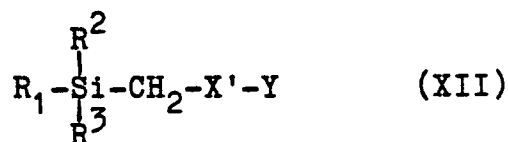


mit einer Verbindung des Typs (XI)



oder

e) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XII)

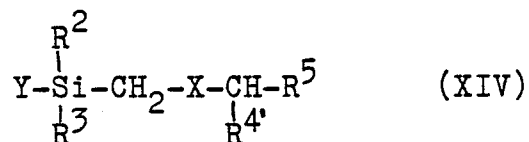


mit einer metallorganischen Verbindung der allgemeinen Formel (XIII)

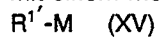


oder

f) ein Silan der allgemeinen Formel (XIV)



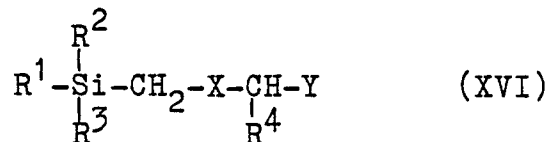
mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XV)



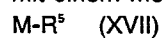
wobei $\text{R}^{1'}$ die Bedeutung von R^1 hat mit Ausnahme von Nitro, Cyano, Amino und carbonylhaltigen Resten

oder

g) ein Silan der allgemeinen Formel (XVI)



mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XVII)

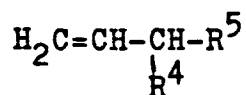


oder

h) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XXX)



mit einem Olefin der allgemeinen Formel (XXXI)



in Gegenwart einer Komplexbindung eines Elementes der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Katalysator oder

i) für Verbindungen mit X^*CH_2 ein Silan der allgemeinen Formel (XXXII)



mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel (XXXIII)



umsetzt.

Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellungsverfahren a) zu verwendenden Silane der Formel (II) sind zum Teil neu und können nach einem an sich literaturbekannten Verfahren hergestellt werden, indem man von einem Silan der allgemeinen Formel (XVIII), (XIX) oder (XX) ausgeht und die noch fehlenden organischen Reste mit Hilfe geeigneter metallorganischer Reagenzien einführt (siehe Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1980),



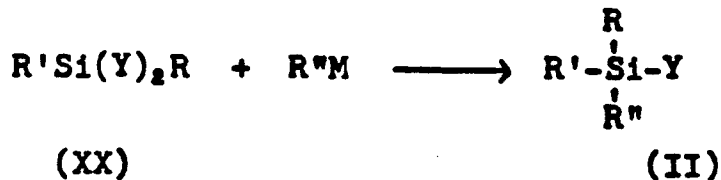
(XVIII)

(XIX)



(XIX)

(XX)

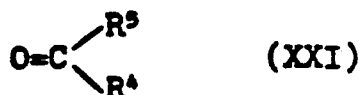


(XX)

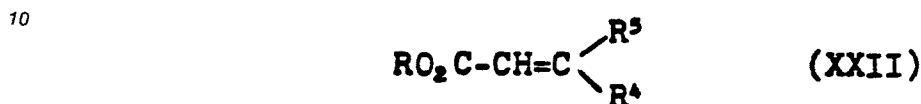
(II)

wobei R, R', R'' den Resten R¹, R², R³ entsprechen und Y und M wie oben definiert sind.

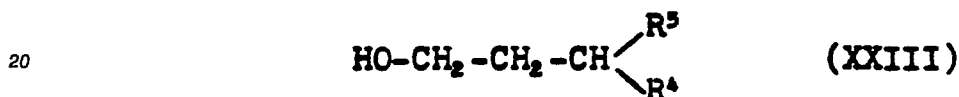
Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellungsverfahren a) zu verwendenden metallorganischen Reagenzien der allgemeinen Formel (III) sind zum Teil neu und lassen sich nach an sich literaturbekannten Verfahren herstellen, indem man eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel (XXI),



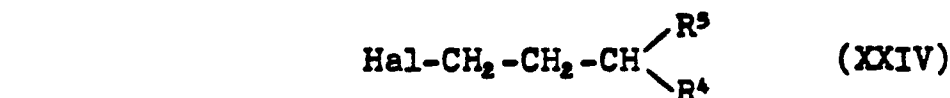
5 worin R^4 und R^5 wie oben definiert sind, zunächst nach Reformatskij (s. Methoden der org. Chemie - (Houben-Weyl) Bd. XIII/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973), nach Wittig (s. M.d.org. Chem. (H.-W.), Bd. EI, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982) oder nach Horner (s. L.Horner, Fortschr. Chem. Forsch. 7/1, 1 (1966/67)) in den entsprechenden α,β -ungesättigten Ester (XXII) überführt,



15 diesen dann nach Standardmethoden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 4/1c und 4/1d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980 und 1981) zum Alkohol (XXIII) reduziert,



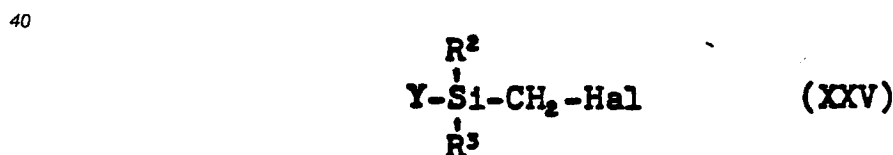
25 und diesen dann nach Standardmethoden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 5/3 und 5/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960 und 1962) in ein geeignetes Halogenid (XXIV) umwandelt,



das schließlich mit einem Alkali-oder Erdalkalimetall zu den benötigten metallorganischen Reagenzien vom Typ (III) abreagiert.

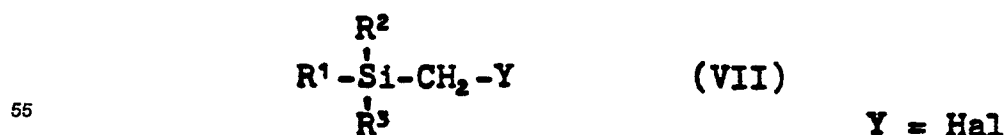
35 Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellverfahren b) zu verwendenden Silane der allgemeinen Formel (IV) und (V) sind zum Teil neu und können nach an sich literaturbekannten Verfahren hergestellt werden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980), indem man

1) ein Silan der allgemeinen Formel (XXV),



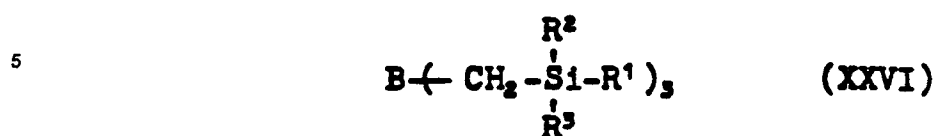
45 worin R^2 , R^3 und Y wie oben definiert sind und Hal = Br oder Cl sein kann, mit einem metallorg. Reagenz der allgemeinen Formel (XV) umgesetzt,
 $\text{R}^1-\text{M} \quad (\text{XV})$

50 das Zwischenprodukt vom Typ (VII)

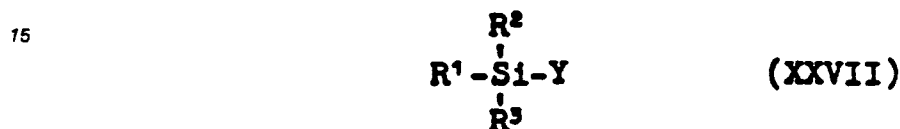


dann nach Standardmethoden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 13/3a, Georg Thieme

Verlag, Stuttgart 1982) in das Boran (XXVI) umwandelt,



- 10 und dieses schließlich nach literaturbekannten Methoden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 13/3c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984) zu den gewünschten Verbindungen (IV) (X = O, S) spaltet.
2) ein Silan der allgemeinen Formel (XXVII),

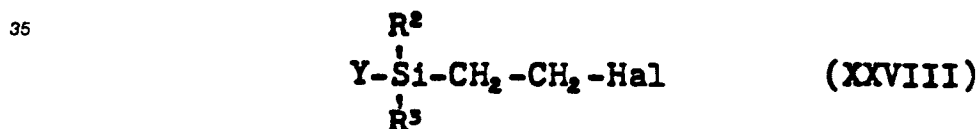


- 20 worin Y = Hal oder



- 30 bedeutet, nach literaturbekannten Methoden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980) mit einem Alkalimetall in das entsprechende metallierte Silan überführt und dann mit Formaldehyd umgesetzt, wobei man Verbindungen des Typs (IV) mit X = O erhält.

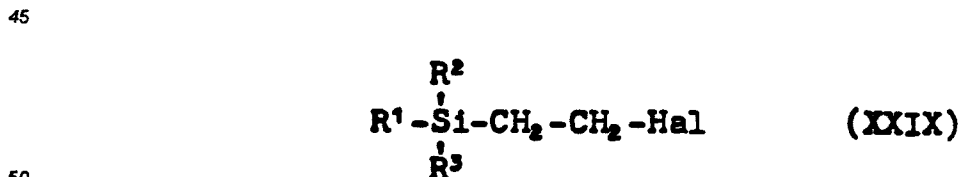
3) ein Silan der allgemeinen Formel (XXVIII),



- 40 worin R², R³ und Y wie weiter oben definiert sind und Hal = Cl, Br bedeutet, mit einem metallorganischen Reagenz der Formel (XV) umgesetzt

R¹'-M (XV)

und das entstehende Zwischenprodukt (XXIX)



mit einem Alkalimetall oder Erdalkalimetall zur Reaktion bringt, wobei man Verbindungen des Typs (V) mit X = CH₂ erhält.

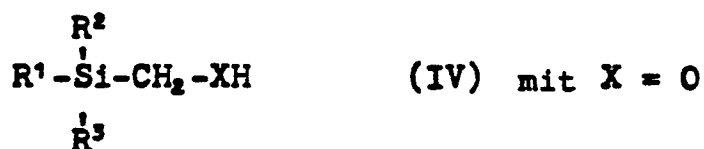
- 55 Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellverfahren c) zu verwendenden Silane der allgemeinen Formel (VII)



5 lassen sich -für Y = Hal -wie weiter oben bereits beschrieben durch Umsetzung der Silane (XXV) mit metallorganischen Reagenzien (XV) darstellen.

Die Synthese der Verbindungen (VII) mit Y = Sulfonat erfolgt zweckmäßigerweise durch Veresterung der Alkohole vom Typ (IV).

10



15

mit Sulfonsäure resten, die nach den üblichen Methoden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955) durchgeführt wird.

20

Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellungsverfahren h) zu verwendenden Silane der allgemeinen Formel XXX sind zum Teil neu und können nach an sich literaturbekannten Methoden hergestellt werden (s. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980), indem man

1) ein Silan der allgemeinen Formel XXXIV

25



30

mit einem metallorganischen Reagenz der Formel XI

35

$\text{R}^1 - \text{M}$ (XI)

umsetzt, oder

2) ein Silan der allgemeinen Formel II

40

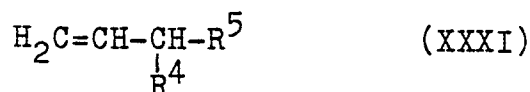


45

mit Metallhydriden wie z.B. Natriumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid reduziert.

Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellverfahren h) zu verwendenden Olefine der allgemeinen Formel XXXI

50



55

können nach an sich literaturbekannten Methoden hergestellt werden, indem man ein Olefin der allgemeinen Formel XXXVa bzw. XXXV b

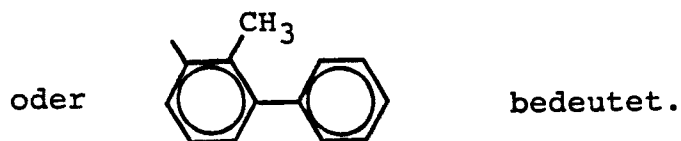
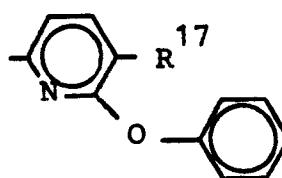
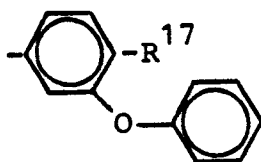


mit einem aus der entsprechenden Halogenverbindung erhältlichen metallorganischen Reagenz der allgemeinen Formel XXXVIa bzw. XXXVIb

M-R⁵ (XXXVIa) M-R^{4'} (XXXVIb)

umsetzt.

Die Verbindungen der Formel XXXI sind zum Teil neu. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch Verbindungen der Formel XXXI worin R⁴ = H und R⁵ = einen Rest der Formeln



R¹⁷ steht für H oder Halogen, wobei Halogen insbesondere Fluor bedeutet.

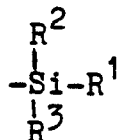
Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellungsverfahren i) zu verwendenden, metallierten Silane der allgemeinen Formel XXXII



sind zum Teil neu und lassen sich nach literaturbekannten Methoden aus den Edukten XXVII

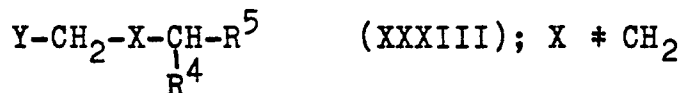


worin Y' = Hal oder



bedeutet, durch Umsetzung mit Alkalimetall erzeugen.

Die als Ausgangsverbindungen beim Herstellungsverfahren i) zu verwendenden Alkylierungsmittel XXXIII



sind zum Teil ebenfalls neu und lassen sich nach literaturbekannten Methoden herstellen (s. z.B. Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962), indem man z.B. für X = O einen Alkohol der allgemeinen Formel XXXVII



in Gegenwart von Paraformaldehyd mit einem Halogenierungsmittel wie z.B. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Thionylchlorid umsetzt.

Die weiteren, als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formeln (VI), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI) und (XVII) sind ebenfalls zum Teil neu. Ihre Synthese erfolgt nach dem im bisherigen Text zitierten Syntheseschritten (s. die bisher zitierte Literatur).

Die genannten Verfahrensvarianten a) und d), e), f), g) i) werden bevorzugt in einem Verdünnungsmittel durchgeführt, dessen Natur von der Art des eingesetzten Metallorganyls abhängt. Als Verdünnungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol und Xylol, Ether wie z.B. Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether, Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, und schließlich alle möglichen Gemische aus den zuvor genannten Lösungsmitteln.

Die Reaktionstemperatur liegt bei den obengenannten Verfahrensvarianten zwischen -75°C und +150°C, vorzugsweise zwischen -75°C und +105°C. Die Ausgangsstoffe werden gewöhnlich in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein Ueberschuß der einen oder anderen Reaktionskomponente ist jedoch möglich.

Für die weiter oben genannten Verfahrensvarianten b) und c) gilt im wesentlichen das gleiche wie für die Varianten a) und d) -g). Bei Einsatz der Edukte vom Typ (IV) und (VIII) lassen sich jedoch noch weitere Verdünnungsmittel einsetzen. So eignen sich in diesen Fällen auch Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methylisopropyl-, und Methylisobutylketon, Ester wie Essigsäuremethylester und -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon und Hexamethyl-phosphorsäuretriamid als Verdünnungsmittel. Als Basen finden anorganische Basen wie z.B. Alkali- oder Erdalkalimetall-hydroxide, -hydride, -carbonate oder -hydrogencarbonate, aber auch organische Basen wie z.B. Pyridin, Triethylamin, N,N-Diisopropylethylamin oder Diazabicyclooctan Verwendung.

Die genannte Verfahrensvariante h) wird -im Gegensatz zu allen anderen Syntheseverfahren für Verbindungen der allgemeinen Formel I -bevorzugt ohne Verdünnungsmittel durchgeführt. Jedoch sind auch Lösungsmittel wie Cyclohexan, Petrolether, Benzol, Toluol, Tylol und andere als Reaktionsmedium geeignet. Als Katalysatoren finden Komplexverbindungen der Elemente der VIII. Nebengruppe des Periodensystems Verwendung wie z.B. H_2PtCl_6 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ oder $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$, (siehe Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980, S. 51 ff. sowie dort zitierte Literatur). Das Verhältnis von Katalysator zu den umgesetzten Edukten hängt von der Art des Katalysators ab und variiert im Falle von H_2PtCl_6 z.B. im Bereich 1 : 10⁷ bis 1 : 10⁶.

Die Isolierung und gegebenenfalls Reinigung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt nach allgemein üblichen Methoden, z.B. durch Abdampfen des Lösungsmittels (gegebenenfalls unter vermindertem Druck) und anschließendes Destillieren oder Chromatographieren oder durch Verteilen des Rohproduktes zwischen zwei Phasen und die sich daran anschließende übliche Aufarbeitung.

- 5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.
 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
 15 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.
 Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
 Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.
 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
 20 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..
 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.
 25 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*,
 30 *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Naphotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.
 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*,
 35 *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
 40 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.
 50 Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.
 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.
 55

- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..
 Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.
 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*,
Eriophyes ribis, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma*
 5 spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*,
Panonychus spp., *Tetranychus* spp.
- Weiterhin haben die Verbindungen eine ausgezeichnete Wirkung gegen pflanzenschädigende Nematoden, beispielsweise solche der Gattungen *Meloidogyne*, *Heterodera*, *Ditylenchus*, *Aphelenchoides*, *Radopholus*, *Globodera*, *Pratylenchus*, *Longidorus* und *Xiphinema*.
- 10 Gegenstand der Erfindung sind auch Mittel, die die Verbindungen der Formel I neben geeigneten Formulierungshilfsmitteln enthalten.
- Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I, im allgemeinen zu 1 -95 Gew.-%. Sie können als Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.
- 15 Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs-oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl-oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.
- 20 Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwandt werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolglykolether, Fettalkoholpolyglykolether,
 25 Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxyethylensorbitester.
- Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Poryphillit oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch
 30 Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite, oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise -gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln -hergestellt werden.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus
 35 diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, Formamidine, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a. Bevorzugte Mischungspartner sind
- 40 1. aus der Gruppe der Phosphorsäureester
 Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxypyrazol (TIA-230), Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoat, Ethoprophos, Etrifos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalon, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulprofos, Triazophos, Trichlorphon.
- 45 2. aus der Gruppe der Carbamate
 Aldicarb, Bendiocarb, BPMC (2-(1-Methylpropyl)phenylmethylcarbamate), Butocarboxim, Butoxicarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocab, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb.
3. aus der Gruppe der Carbonsäureester
 50 Allethrin, Alphamethrin, Bioallethrin, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, 2,2-Dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl)cyclopropan-carbonsäure-(α -cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl)ester (FMC 54800), Fenprothrin, Fenfluthrin, Fenvalerat, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin, Tralomethrin.
4. aus der Gruppe der Formamidine
 55 Amitraz, Chlordimeform
5. aus der Gruppe der Zinnverbindungen
 Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatinoxid

6. Sonstige

α - und β -Avermectine, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bisclofentezin, Buprofecin, Cartap, Cyromacin, Dicofol, Endosulfan, Ethoproxyfen, Fenoxycarb, Hexythiazox, 3-[2-(4-Ethoxyphenyl)-2-methylpropoxymethyl]-1,3-diphenylether (MTI-500), 5-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-2-fluoro-1,3-diphenylether (MTI-800), 3-(2-Chlorphenyl)-3-hydroxy-2-(2-phenyl-4-thiazolyl)-propennitril (SN 72129), Thiocyclam, Kernpolyeder- und Granuloseviren.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,00001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Ekto- und Endoparasiten vorzugsweise von ektoparasitierenden Insekten auf dem veterinärmedizinischen Gebiet bzw. auf dem Gebiet der Tierhaltung.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht hier in bekannter Weise, wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion.

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen der Formel I können demgemäß auch besonders vorteilhaft in der Viehhaltung (z.B. Rinder, Schafe, Schweine und Geflügel wie Hühner, Gänse usw.) eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden den Tieren die neuen Verbindungen, gegebenenfalls in geeigneten Formulierungen (vgl. oben) und gegebenenfalls mit dem Trinkwasser oder Futter oral verabreicht. Da eine Ausscheidung im Kot in wirksamer Weise erfolgt, läßt sich auf diese Weise sehr einfach die Entwicklung von Insekten im Kot der Tiere verhindern. Die jeweils geeigneten Dosierungen und Formulierungen sind insbesondere von der Art und dem Entwicklungsstadium der Nutztiere und auch vom Befallsdruck der Insekten abhängig und lassen sich nach den üblichen Methoden leicht ermitteln und festlegen. Die neuen Verbindungen können bei Rindern z.B. in Dosismengen von 0,1 bis 100mg/kg Körpergewicht eingesetzt werden.

Nachfolgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

30

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile Wirkstoff und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile Wirkstoff, 65 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat stellt man her, indem man 20 Gew.-Teile Wirkstoff mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat läßt sich herstellen aus 15 Gew.-Teilen Wirkstoff, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

e) Ein Granulat läßt sich herstellen aus 2 bis 15 Gew.-Teilen Wirkstoff und einem inerten Granulatträgermaterial wie Attapulgit, Bimsgranulat und/oder Quarzsand.

50

B. Chemische BeispieleHerstellungsvorschriften

a) 12.34 g (50 mMol) 3-(3-Phenoxyphenyl)propylchlorid werden mit 1.22 g (50 mMol) Magnesium in 30 ml wasserfreiem Ether zum entsprechenden Grignardreagenz umgesetzt. Dazu tropft man 11.5 g ($\hat{=}$ 50 mMol) eines Gemisches aus Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)silylchlorid (66 Gew.-%) und Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)silylbromid (34 Gew.-%) in 10ml Ether und erhitzt anschließend 40 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf $+10^{\circ}\text{C}$ wird das Reaktionsgemisch mit 50 ml Eiswasser und 150 ml Ether versetzt und kräftig verrührt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird die org. Schicht nacheinander mit 50 ml Wasser und 50 ml

halbgesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (19.3 g $\hat{=}$ 99 % d.Th.) wird im Kugelrohr destilliert. Man erhält 15.6 g (80 % d.Th.) Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-(3-(3-phenoxyphenyl)propyl)silan, das bei einer Ofentemperatur von 220 -240°C/0.1 mbar übergeht. $n_D^{22.3} = 1.5667$

- 5 b) Eine Mischung aus 4,16 g (20 mMol) 2,3,4,5,6-Pentafluorallylbenzol und 3,79 g (21 mMol) Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silan wird mit wenig Hexachlorplatinsäure versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 30 min setzt eine stark exotherme Reaktion ein. Nach Wiedererkalten der Reaktionsmischung wird das Produkt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Man erhält 6,71 g (86 %) Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-[3-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)]-propyl -silan als farbloses Öl, das bei einer Ofentemperatur von 160 -165°C/0.2 mbar übergeht. $n_D^{23} = 1.4988$.

10 Gemäß diesen Vorschriften lassen sich die nachfolgend aufgeführten Verbindungen der Formel I mit $X = \text{CH}_2$ herstellen. Die nachfolgenden Verbindungen mit $X = \text{O}, \text{S}$ oder NR^6 lassen sich beispielsweise nach dem Verfahren b) herstellen.

15

20

25

30

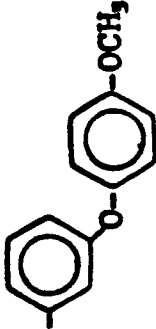
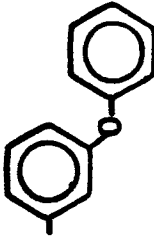
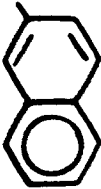
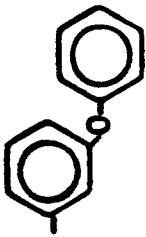
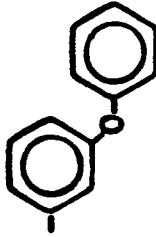
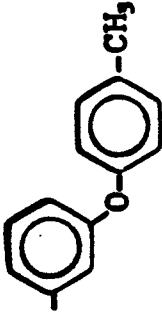
35

40

45

50

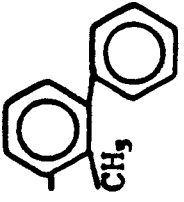
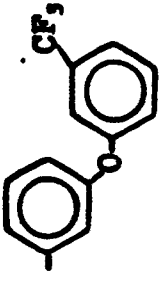
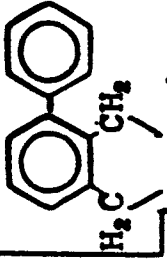
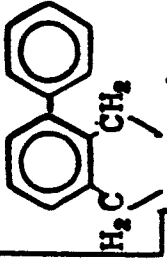
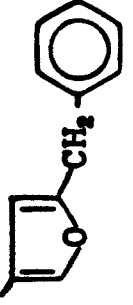
55

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
1		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5670$
2		CH ₃	CH ₃	O	H		
3		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.5621$
4		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.6042$
5		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.5480$
6		CH ₃	CH ₃	O	H		

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>7</u>				CH ₂	H		$n_D^{32} = 1.5691$
<u>8</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>9</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>10</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>11</u>	H ₃ C-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>12</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>13</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>14</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>15</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>16</u>		CH ₃	CH ₃	O			
<u>17</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

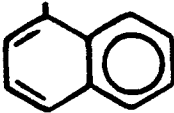
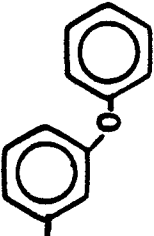
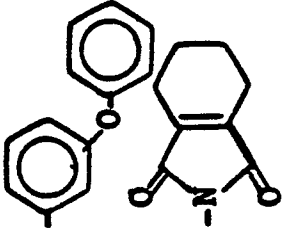
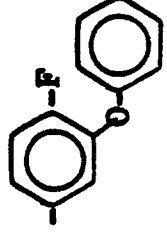
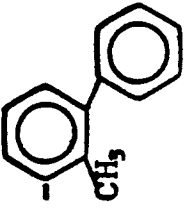
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>18</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>19</u>		CH ₃	CH ₃	O			
<u>20</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>21</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>22</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>23</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5302$

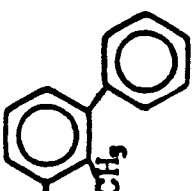
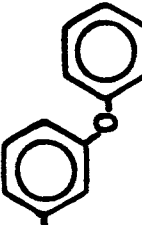
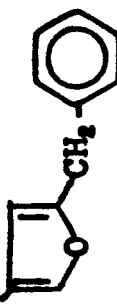
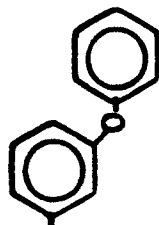
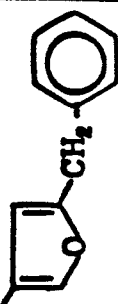
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>24</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		$n_D^{24} = 1.5363$
<u>25</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>26</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>27</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>28</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>29</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>30</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>31</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5848$
<u>32</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>33</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5280$
<u>34</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5778$

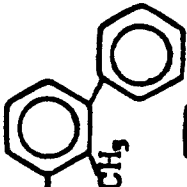
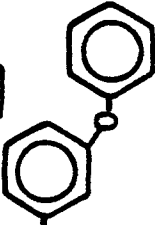
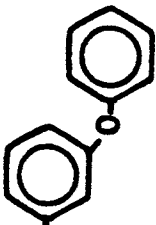
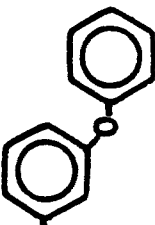
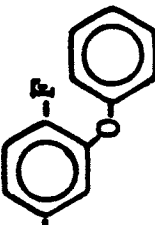
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>35</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5363$
<u>36</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>37</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		$n_D^{24} = 1.5626$
<u>38</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>39</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>40</u>		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂	H		
<u>41</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>42</u>		CH ₃		CH ₂	H		$n_D^{23} = 1.5839$
<u>43</u>		$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$	CH_2	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5749$
<u>44</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>45</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		

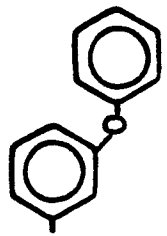
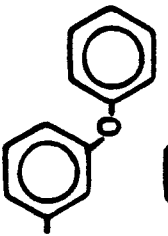
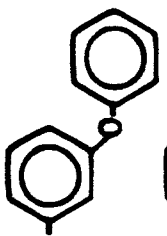
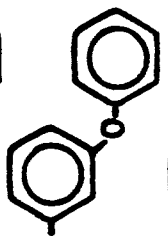
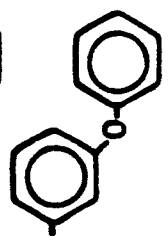
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>46</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>47</u>		CH ₂ -(CH ₂) ₂ -CH ₂		CH ₂	H		
<u>48</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>49</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>50</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>51</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5608$

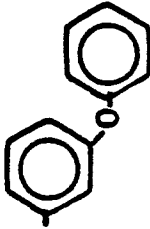
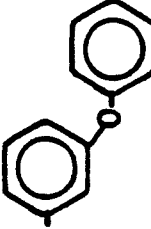
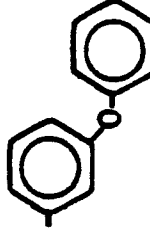
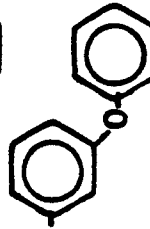
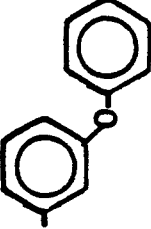
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
52		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{24,5} = 1.5641$
53		CH ₃	CH ₃	O	H		
54		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{20} = 1.5692$
55		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{21} = 1.5550$

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>56</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>57</u>		CH ₃	CH ₃	S	H		
<u>52</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5699$
<u>59</u>		CH ₃	CH ₃	NCH ₃	H		$n_D^{25} = 1.5667$
<u>60</u>		CH ₃	-CH=CH ₂	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5659$

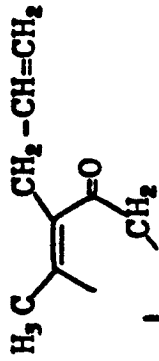
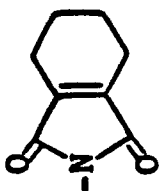
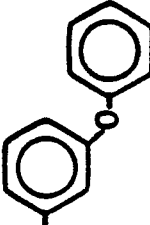
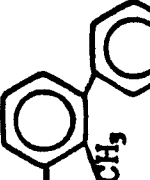
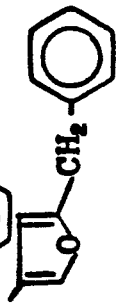
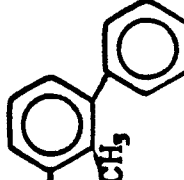
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>61</u>		CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5603$
<u>62</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5891$
<u>63</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5492$
<u>64</u>		CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5796$
<u>65</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>66</u>		CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₂	H		$n_D^{23} = 1.5614$

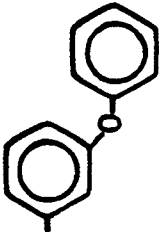
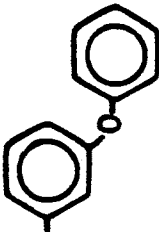
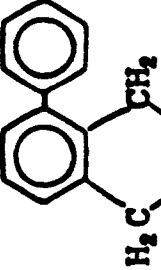
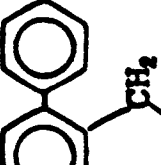
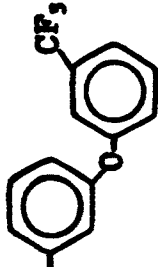
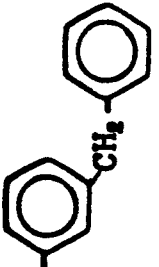
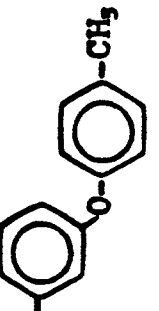
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>67</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		$n_D^{22,5} = 1.5667$
<u>68</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>69</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>70</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5669$
<u>71</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>72</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5691$

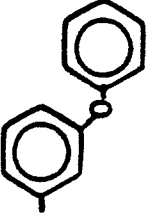
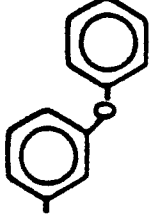
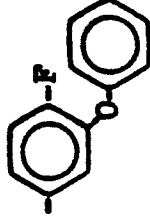
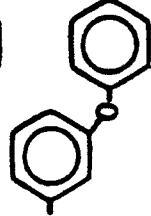
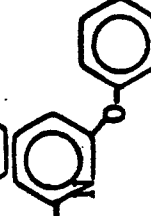
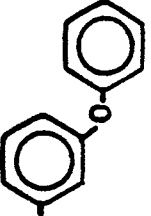
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>73</u>		CH ₃	CH ₃	O			
<u>74</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>75</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.5940$
<u>76</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>77</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>78</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5838$

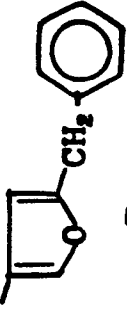
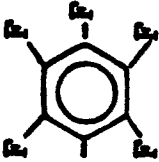
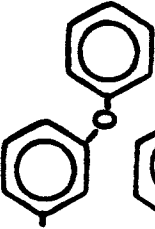
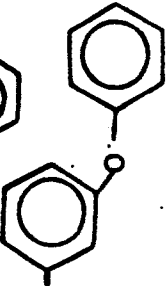
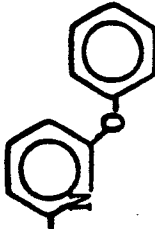
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>79</u>	(H ₃ C) ₂ CH-	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>80</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>81</u>	H ₃ C ₂ O-	CH ₃	CH ₃	O			
<u>82</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>83</u>	H ₃ C ₂ O-	CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>84</u>	H ₃ C ₂ O-	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

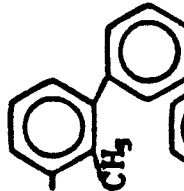
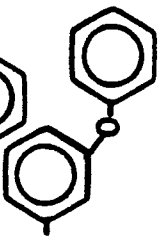
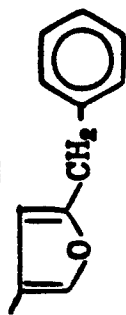
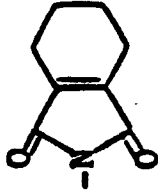
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>85</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5462$
<u>86</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5650$
<u>87</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>88</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>89</u>		CH ₃	CH ₃	NCH ₃	H		
<u>90</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5620$
<u>91</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5573$

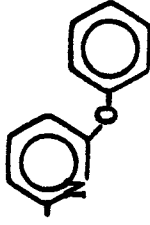
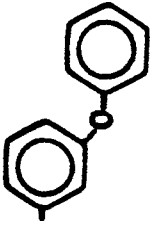
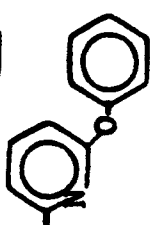
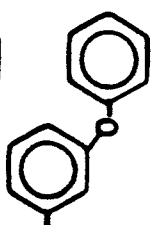
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>92</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{23}: 1,4988$
<u>93</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>94</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>95</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>96</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>97</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		

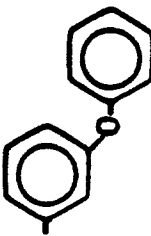
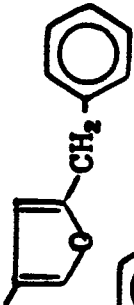
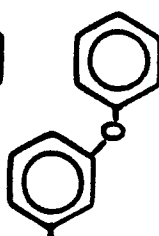
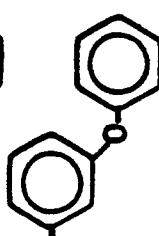
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>98</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		$n_D^{19} = 1.5623$
<u>99</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>100</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>101</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>102</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{24} = 1.5388$
<u>103</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

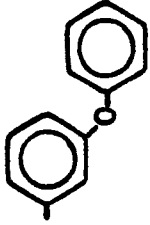
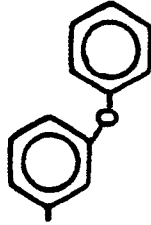
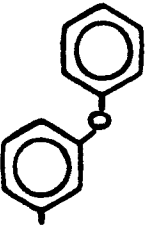
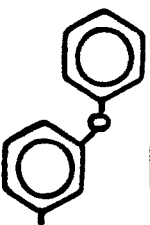
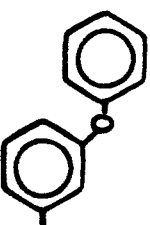
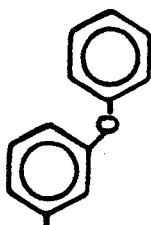
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>104</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{26} = 1.5731$
<u>105</u>		CH ₃	CH ₃	NC ₂ H ₅	H		$n_D^{25} = 1.5595$
<u>106</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>107</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>108</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.5751$
<u>109</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

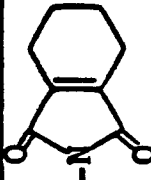
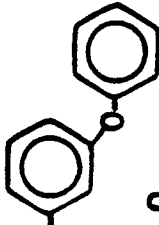
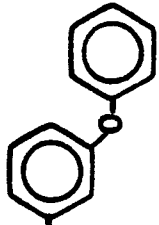
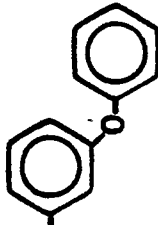
/.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>110</u>	H ₃ C ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.5778$
<u>111</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>112</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>113</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>114</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{20} = 1.5879$

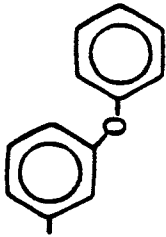
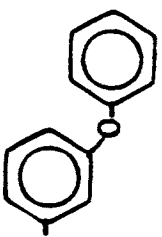
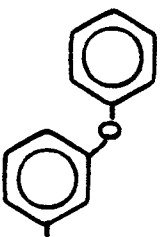
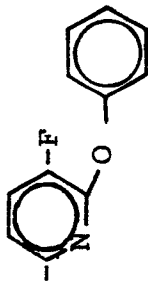
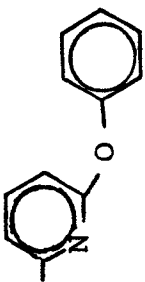
./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>115</u>	H ₃ C(CH ₂) ₁₇	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{22} = 1.5740$
<u>116</u>	 H ₃ C-CH(OH)-	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>117</u>	 H ₃ C ₂ O-	CH ₃	CH ₃	S	H	 -C(CH ₃) ₃	
<u>118</u>	(H ₃ C) ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>119</u>	 Cl-	CH ₃	CH ₃	O	CH ₃		$n_D^{32} = 1.5150$
<u>120</u>	 H ₃ C ₂ O-	CH ₃	CH ₃	O	CH ₃		
<u>121</u>	H ₃ C(CH ₂) ₇	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

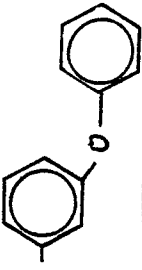
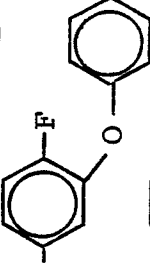
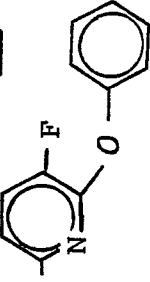
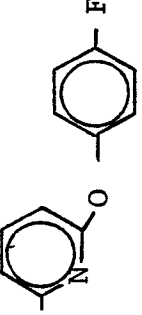
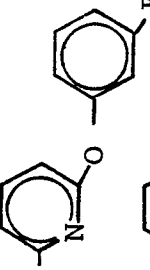
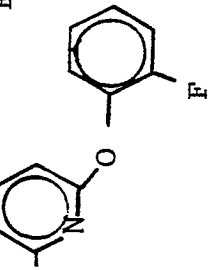
/.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>122</u>		CH ₃	CH ₃	O	H		
<u>123</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{23} = 1.5842$
<u>124</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		$n_D^{25} = 1.5401$
<u>125</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>126</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
<u>127</u>		CH ₃	CH ₃	O	-C≡CH		
<u>128</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	CN		
<u>129</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>130</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
<u>131</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	H	"	
<u>132</u>		CH ₃	CH ₃	CH ₂	F		

./.

Verb. Nr.	R ¹	R ²	R ³	X	R ⁴	R ⁵	Physikalische Daten
133		CH ₃	CH ₃	CH ₂	F		
134	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	F		
135	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	F		
136	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
137	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		
138	"	CH ₃	CH ₃	CH ₂	H		

C. Biologische BeispieleBeispiel 1

- 5 Mit Kundebohnenblattlaus (*Aphis craccivora*) stark besetzte Ackerbohnen (*Vicia faba*) wurden mit wäßrigen Verdünnungen von Emulsionskonzentraten mit 1000 ppm Wirkstoffgehalt bis zum Stadium des beginnenden Abtropfens besprüht. Nach 3 Tagen betrug die Mortalität jeweils 100 % bei den Präparaten mit den Wirkstoffen der Beispiele 5, 33, 51, 54, 55, 68, 70, 75, 85, 86, 90, 112 und 114.

10

Beispiel 2

- 15 Mit Weißer Fliege (*Trialeurodes vaporariorum*) stark besetzte Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit wäßrigen Verdünnungen von Emulsionskonzentraten (1000 ppm Wirkstoffgehalt) bis zum beginnenden Abtropfen gespritzt. Nach Aufstellen der Pflanzen im Gewächshaus erfolgte nach 14 Tagen die mikroskopische Kontrolle, mit dem Ergebnis jeweils 100 %iger Mortalität bei den Präparaten mit den Wirkstoffen der Beispiele 33, 54, 55, 68, 90 und 104.

20 Beispiel 3

- Versuchsdurchführung: analog Beispiel 2
 Versuchstier : *Tetranychus urticae* (Bohnenspinnmilbe)
 Versuchspflanze: *Phaseolus vulgaris* (Buschbohne)
 25 Aufwandmenge : 1000 ppm Wirkstoff in der Spritzbrühe
 Die nach 8 Tagen ermittelte Wirksamkeit erbrachte für die Verbindung 33 100 % Mortalität

Beispiel 4

30

- Mit Citrus-Schmierlaus (*Pseudococcus citri*) stark befallene Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit wäßrigen Verdünnungen von Emulsionskonzentraten (jeweils 1000 ppm Wirkstoff in der Spritzbrühe) bis zum Stadium beginnenden Abtropfens besprüht.
 Nach einer Standzeit von 7 Tagen im Gewächshaus bei 20 -25°C erfolgte die Kontrolle.
 35 100 % Mortalität wurde für die Verbindungen gemäß Beispiel 5, 33, 51, 54, 55, 68, 70, 75, 85, 86, 90, 112 und 114 festgestellt.

Beispiel 5

40

- Baumwollwanzen (*Oncopeltus fasciatus*) wurden mit wäßrigen Verdünnungen von Emulsionskonzentraten (jeweils 1000 ppm Wirkstoff in der Spritzbrühe) der Wirkstoffe aus Beispiel 5, 33, 51, 54, 55, 68, 70, 75, 85, 86, 90, 112 und 114 behandelt.
 Anschließend wurden die Wanzen in mit luftdurchlässigen Deckeln versehenen Behältern bei Zimmertemperatur aufgestellt.
 45 5 Tage nach der Behandlung wurde die Mortalität festgestellt und betrug in jedem Einzelfall 100 %.

Beispiel 6

50

- Die Bodeninnenseiten von mit künstlichem Nährmedium beschichteten Petrischalen wurden nach dem Erstarren des Futterbreis mit jeweils 3 ml einer 2000 ppm an Wirkstoff enthaltenden, wäßrigen Emulsion besprüht. Nach Abtrocknen des Spritzbelages und Einsetzen von 10 Larven des gemeinen Baumwollwurmes (*Prodenia litura*) wurden die Schalen 7 Tage bei 21°C aufbewahrt und dann der Wirkungsgrad der jeweiligen Verbindung (ausgedrückt in % Mortalität) bestimmt. Die Verbindungen 5, 33, 51, 54, 55, 68, 70, 85, 86, 90, 100, 104, 112 und 114 ergaben in diesem Test eine Wirksamkeit von jeweils 100 %.

Beispiel 7

Blätter der Bohne (*Phaseolus vulgaris*) wurden mit einer wässrigen Emulsion der Verbindung aus Beispiel 68 in einer Konzentration von 1000 ppm (bezogen auf Wirkstoff) behandelt und zu gleich behandelten Larven des Mexikanischen Bohnenkäfers (*Epilachna varivestis*) in Beobachtungskäfige gestellt. Eine Auswertung nach 48 Stunden ergab eine 100 % Abtötung der Versuchstiere. Als gleichermaßen wirksam erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 33, 51, 55 und 70.

10 Beispiel 8

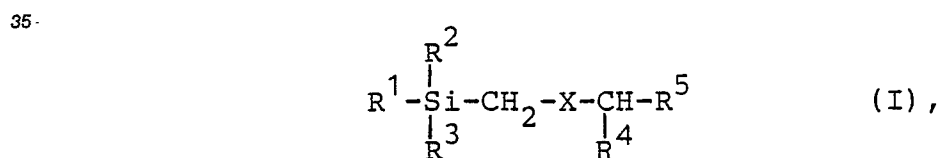
Auf die Innenseite des Deckels und des Bodens einer Petrischale wurden mittels einer Pipette 1 ml aus Beispiel 68 als Wirkstoff in Aceton mit einer Konzentration von 1000 ppm gleichmäßig aufgetragen und bis zur vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels die Schale offen belassen. Danach wurden je 10 Stubenfliegen (*Musca domestica*) in die Petrischalen gesetzt, die Schalen mit dem Deckel verschlossen und nach 3 Stunden eine 100 % Abtötung der Versuchstiere festgestellt. Ebenso wirksam erwiesen sich die Verbindungen gemäß Beispiel 5, 33, 51, 55, 70 und 86

20 Beispiel 9

Mit Hilfe einer Pipette wurde auf die Innenseite des Deckels und des Bodens einer Petrischale jeweils 1 ml einer Wirkstofflösung in Aceton mit einer Konzentration von 2000 ppm gleichmäßig aufgetragen. Nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels wurden je Petrischale 10 Larven (L4) der deutschen Schabe - (*Blatella germanica*) eingesetzt und die Schalen mit den Deckeln verschlossen. Nach 72 h wurde die Wirkung (ausgedrückt in % Mortalität) festgestellt. Die Verbindungen 1, 3, 5, 28, 33, 51, 54, 55, 68, 70, 75, 85, 86, 100, 112 und 114 ergaben in diesem Test eine Wirksamkeit von jeweils 100 %.

30 **Ansprüche**

1. Verbindungen der Formel I, ihre optischen Isomeren und deren Gemische,



40

worin

X = CH₂, O, S, NR⁶,

R¹ = (C₂-C₁₈)Alkyl, (C₅-C₇)Cycloalkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, wobei alle diese Substituenten gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert sein können, mit Ausnahme von Pentafluorphenyl,

R², R³ = unabhängig voneinander (C₁-C₃)Alkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, Phenyl oder R² und R³ eine Alkylkette, die zusammen mit dem Siliciumatom einen unsubstituierten oder (C₁-C₄)alkyl-substituierten Heterocyclus mit vier bis sechs Ringgliedern ergibt,

R⁴ = -H, -CN, -CCl₃, -C≡CH, (C₁-C₄)Alkyl, F, -C(=S)-NH₂,

50

R⁵ = Pyridyl, Furyl, Thienyl, die alle substituiert sein können, Phthalimidyl, Di(C₁-C₄)-alkylmaleinimidyl, Thiophthalimidyl, Dihydrophthalimidyl, Tetrahydrophthalimidyl, substituiertes Phenyl mit Ausnahme von 4-Acetylphenyl, 2-Chlorphenyl und 4-Ethoxycarbonylacetyl-phenyl, oder

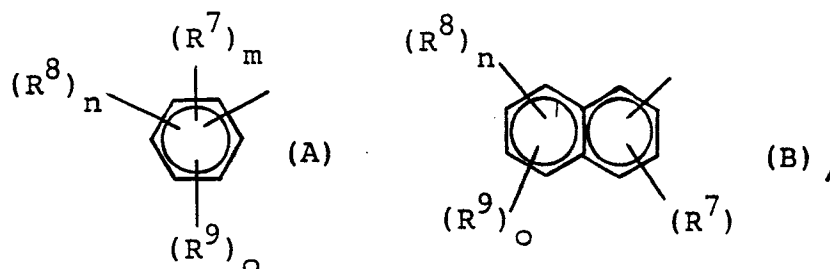
R⁴ und R⁵ -zusammen mit dem sie verbrückenden Kohlenstoffatom einen gegebenenfalls substituierten Indanyl-, Cyclopentenyl- oder Cylopentenyl-Rest und

R⁶ = H, (C₁-C₃)Alkyl oder Phenyl

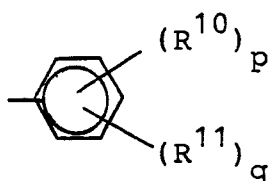
bedeuten, wobei Verbindungen der Formel I, worin R^1 = Phenyl, das in para-Position durch (C_1-C_4) Alkoxy, Halogen oder (C_1-C_4) Alkyl substituiert ist; R^2, R^3 = CH_3 ; X = O; R^4 = H und R^5 = 3-Phenoxyphenyl oder (4-Fluoro-3-phenoxy)phenyl bedeuten, ausgenommen sind.

2. Verbindungen der Formel I von Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

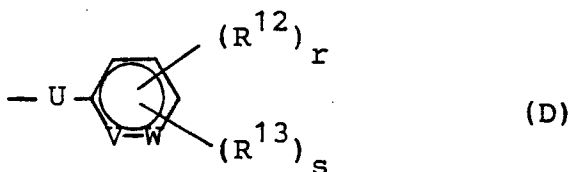
- 5 R^1 (C_2-C_{12}) Alkyl, das durch Halogen oder (C_1-C_4) Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, das ein-oder zweifach durch (C_1-C_4) Alkyl, Halogen oder (C_1-C_4) Alkoxy substituiert sein kann, (C_4-C_8) Alkenyl, das ein-oder mehrfach durch Halogen und/oder ein-oder zweifach durch (C_1-C_4) Alkoxy substituiert sein kann, einen Phenyl-oder Naphthylrest der Formeln (A) oder (B)



20 worin m, n, o die Werte 0 bis 4 in Formel (A) und 0 bis 3 in Formel (B) besitzen mit der Maßgabe, daß $0 \leq m + n + o \leq 4$ ist, und R^7, R^8, R^9 unabhängig voneinander (C_1-C_4) Alkyl, das durch Hydroxy substituiert sein kann, Tri (C_1-C_4) alkylsilyl, Halogen, Nitro, Cyano, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_2-C_6) Alkynyl, Amino, (C_3-C_7) Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy, (C_1-C_5) Alkoxy, (C_2-C_4) Alkenyloxy, (C_2-C_4) Alkynyloxy, Hydroxycarbonyl, (C_1-C_4) Alkylthio, -
25 (C_3-C_7) Cycloalkyloxy, (C_1-C_6) Alkylcarbonyl, (C_1-C_4) Alkoxy carbonyl, (C_2-C_4) Alkenyloxy carbonyl, (C_3-C_5) Alkynyloxy carbonyl, (C_1-C_4) Halogenalkyl, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_3) Halogenalkoxy, (C_1-C_3) Halogenalkylthio, Halogen (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkylthio (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy (C_1-C_4) alkoxy, Halogen (C_1-C_4) alkoxy (C_1-C_4) alkoxy, (C_2-C_4) Alkenyloxy (C_1-C_4) alkoxy, Halogen (C_2-C_4) alkenyloxy, (C_1-C_4) Alkoxy-
30 (C_1-C_4) alkylthio, (C_1-C_4) Alkylthio (C_1-C_4) alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio (C_1-C_4) alkylthio, Halogen (C_1-C_4) alkoxy carbonyl, Halogen (C_2-C_4) alkenyloxy carbonyl, Di (C_1-C_4) alkylamino oder zwei der Reste R^7, R^8, R^9 bilden, wenn sie orthoständig zueinanderstehen, einen Methylendioxy-, Ethylendioxy-oder (C_3-C_5) Alkylrest, R^2, R^3 (C_1-C_3) Alkyl oder zusammen eine Alkylkette, die mit dem benachbarten Siliciumatom einen vier-bis
35 R^4 H, Cyano oder (C_1-C_4) Alkyl und R^5 einen Phenylrest der Formel (C)



worin R^{10} und R^{11} -unabhängig voneinander -H, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, Phenyl, N-Pyrrolyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (D)



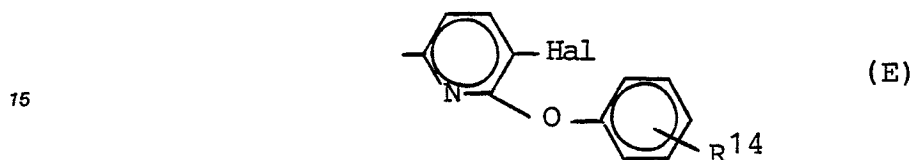
worin R^{12} und R^{13} -unabhängig voneinander -wiederum H, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy und (C_1-C_4) -Halogenalkyl bedeuten können,

U für CH_2 , CO, O oder S; V, W für CH oder N, wobei nicht beide Reste V, W im selben Molekül N bedeuten dürfen,

5 p, q = eine ganze Zahl von 0 bis 5 mit der Bedingung, daß die Summe $p + q$ eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten muß,

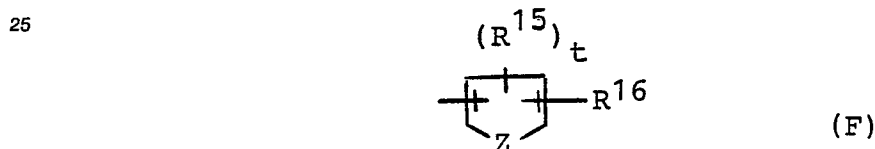
r, s = 0, 1 oder 2, mit der Bedingung, daß die Summe von $r + s$ = 0, 1 oder 2 sein muß, und der Bedingung, daß, falls R^{10} oder R^{11} der Gruppierung (D) entspricht, p, q = 0 oder 1 und $p + q$ = 1 oder 2 bedeuten muß,

10 einen Pyridylrest der Formel (E)



20 worin R^{14} = Halogen außer J, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy oder (C_1-C_4) Halogenalkyl und Hal = Halogen oder H bedeutet,

einen Thienyl-oder Furylrest der Formel (F)



30

worin Z = O, S,

R^{15} = H, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, CN oder NO_2 und

R^{16} = gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Propargyl, Allyl

35 bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I von Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 = einen Phenylrest der Formel (A) mit R^7, R^8, R^9 = Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_1-C_5) Alkoxy, (C_2-C_4) -Alkenyloxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl oder (C_1-C_3) Halogenalkoxy,

R^4 = Wasserstoff und R^5 = einen Rest der Formel C bedeutet, worin $(R^{10})_p$ für H oder 4-Fluor steht und -

40

$(R^{11})_q$ in 3-Stellung des Phenylrestes orientiert ist und einen Rest der Formel



bedeutet.

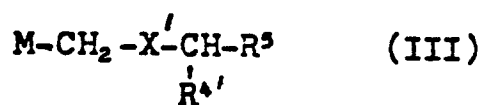
50 4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) für Verbindungen mit $X = CH_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (II),



worin Y eine

nucleofuge Abgangsgruppe wie beispielsweise Halogen oder Sulfonat bedeutet, mit einem metallorganischen Reagenz der allgemeinen Formel (III),



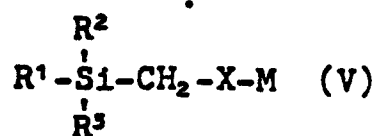
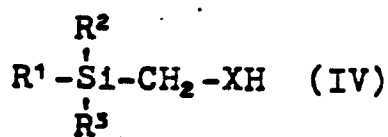
worin M einem

Alkalimetall-oder Erdalkalimetall-Äquivalent,

X' einer Methylengruppe und R^{4'} H, CN, F oder (C₁-C₄)Alkyl entspricht,

oder

b) ein Silan der allgemeinen Formel (IV) oder (V)



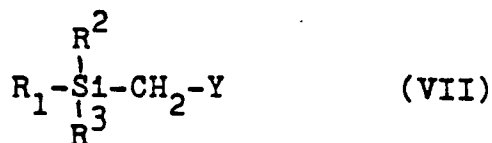
mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VI,



gegebenenfalls in Gegenwart einer Base,

oder

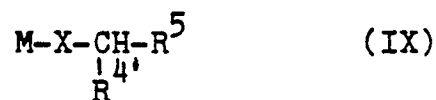
c) ein Silan der allgemeinen Formel (VII)



mit einer XH-aciden Verbindung des Typs (VIII)



in Gegenwart einer Base oder mit einer metallorganischen Verbindung des Typs IX

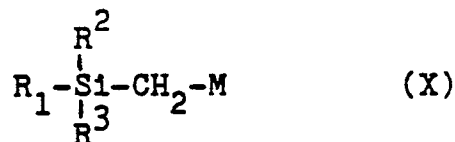


5

oder

d) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (X)

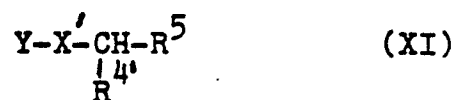
10



15

mit einer Verbindung des Typs (XI)

20

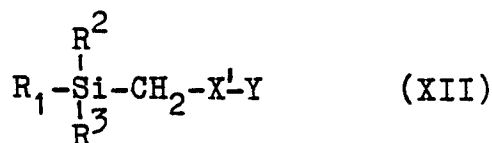


25

oder

e) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XII)

30



35

mit einer metallorganischen Verbindung der allgemeinen Formel (XIII)

40

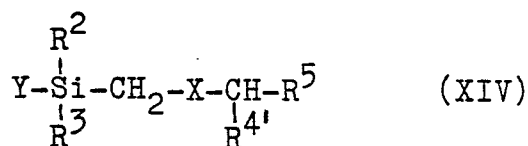


45

oder

f) ein Silan der allgemeinen Formel (XIV)

50



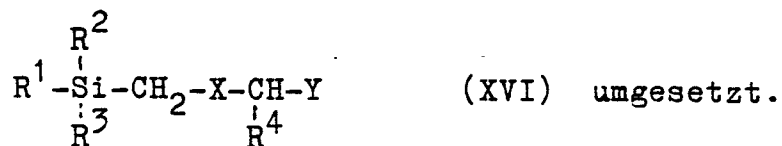
55

mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XV)

 $\text{R}^{1'}-\text{M}$ (XI)wobei $\text{R}^{1'}$ die Bedeutung von R^1 hat mit Ausnahme von Nitro, Cyano, Amino und carbonylhaltigen Resten

oder

g) ein Silan der allgemeinen Formel (XVI)



mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XVII)

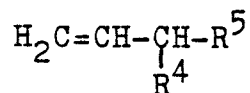
M-R^5 (XVII)

oder

h) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XXX)



mit einem Olefin der allgemeinen Formel (XXXI)



in Gegenwart einer Komplexbindung eines Elementes der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Katalysator oder

i) für Verbindungen mit $\text{X}^* \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XXXII)



mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel (XXXIII)



umsetzt.

5. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Anspruch 1 enthalten.

6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthalten.

7. Akarizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthalten.

8. Nematocide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthalten.

5 9. Verwendung von Verbindungen der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 als Schädlingsbekämpfungsmittel.

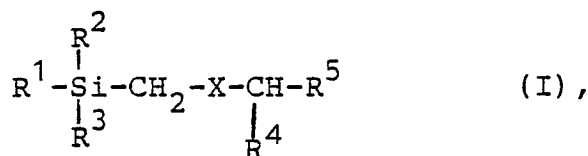
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Akariden oder Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese, die von Ihnen befallenen Flächen, Pflanzen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I appliziert.

10

Patentansprüche für den folgenden Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel I

15



20

worin

X = CH₂, O, S, NR⁶,

25 R¹ = (C₂-C₁₈)Alkyl, (C₅-C₇)Cycloalkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, wobei alle diese Substituenten gegebenenfalls ein-oder mehrfach substituiert sein können, mit Ausnahme von Pentafluorphenyl, R², R³ = unabhängig voneinander (C₁-C₃)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, Phenyl oder R² und R³ eine Alkylkette, die zusammen mit dem Siliciumatom einen unsubstituierten oder (C₁-C₄)alkyl-substituierten Heterocyclus mit vier bis sechs Ringgliedern ergibt,

30 R⁴ = -H, -CN, -CCl₃, -C≡CH, (C₁-C₄)Alkyl, F, $\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\parallel}} - \text{NH}_2$,

R⁵ = Pyridyl, Furyl, Thienyl, die alle substituiert sein können, Phthalimidyl, Di(C₁-C₄)-alkylmaleinimidyl, Thiophthalimidyl, Dihydrophthalimidyl, Tetrahydrophthalimidyl, substituiertes Phenyl mit Ausnahme von 4-Acetylphenyl, 2-Chlorphenyl und 4-Ethoxycarbonylacetyl-phenyl,

oder

35 R⁴ und R⁵ -zusammen mit dem sie verbrückenden Kohlenstoffatom einen gegebenenfalls substituierten Indanyl-, Cyclopentenyl-oder Cylopentenyl-Rest

und

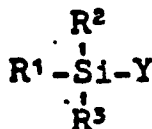
R⁶ = H, (C₁-C₃)Alkyl oder Phenyl

bedeuten, wobei Verbindungen der Formel I, worin R¹ = Phenyl, das in para-Position durch (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen oder (C₁-C₄)Alkyl substituiert ist; R², R³ = CH₃; X = O; R⁴ = H und R⁵ = 3-Phenoxyphenyl oder (4-Fluoro-3-phenoxy)phenyl bedeuten, ausgenommen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

40

a) für Verbindungen mit X = CH₂ ein Silan der allgemeinen Formel (II),

45

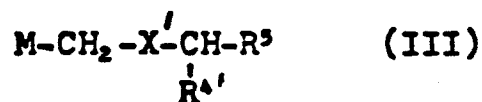


50

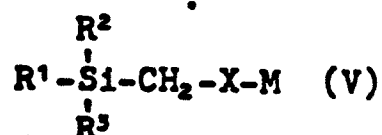
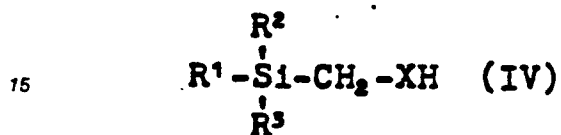
worin Y eine

nucleofuge Abgangsgruppe wie beispielsweise Halogen oder Sulfonat bedeutet, mit einem metallorganischen Reagenz der allgemeinen Formel (III),

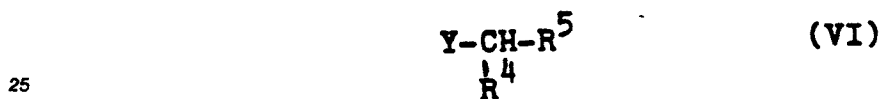
55



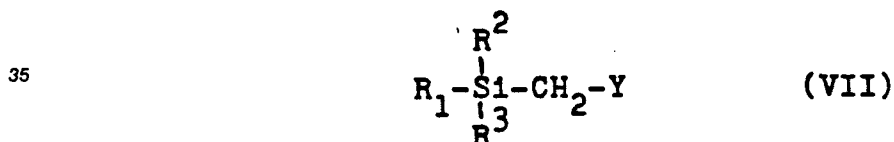
- 5 worin M einem
Alkalimetall-oder Erdalkalimetall-Äquivalent, X' einer Methylengruppe und R^{4'} H, CN, F oder (C₁-C₄)Alkyl
entspricht,
oder
10 b) ein Silan der allgemeinen Formel (IV) oder (V)



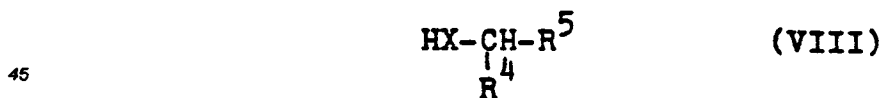
- 20 mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VI,



- gegebenenfalls in Gegenwart einer Base,
oder
30 c) ein Silan der allgemeinen Formel (VII)



- 40 mit einer XH-aciden Verbindung des Typs (VIII)

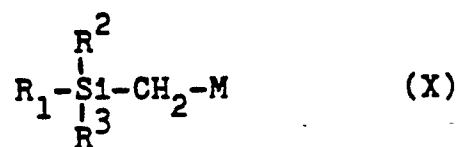


- in Gegenwart einer Base oder mit einer metallorganischen Verbindung des Typs IX
50



- 55 oder
d) für Verbindungen mit X = CH₂ ein Silan der allgemeinen Formel (X)

5



10 mit einer Verbindung des Typs (XI)

15

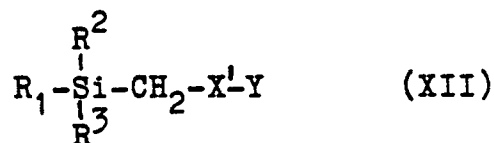


oder

20

e) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XII)

25



30

mit einer metallorganischen Verbindung der allgemeinen Formel (XIII)

35

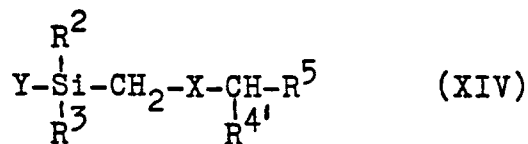


oder

40

f) ein Silan der allgemeinen Formel (XIV)

45



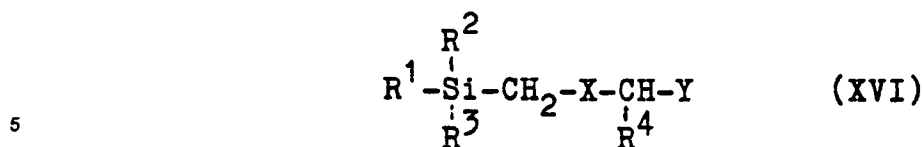
mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XV)

50

 $\text{R}^{1'} - \text{M}$ (XI)wobei $\text{R}^{1'}$ die Bedeutung von R^1 hat mit Ausnahme von Nitro, Cyano, Amino und carbonylhaltigen Resten
oder

g) ein Silan der allgemeinen Formel (XVI)

55

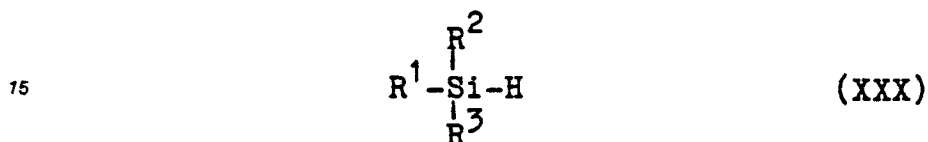


(XVI) umgesetzt. mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XVII)

M-R⁵ (XVII)

oder

10 h) für Verbindungen mit X = CH₂ ein Silan der allgemeinen Formel (XXX)

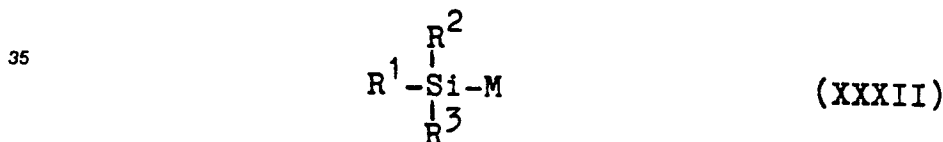


20 mit einem Olefin der allgemeinen Formel (XXXI)

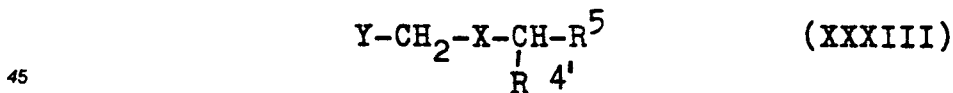


in Gegenwart einer Komplexbindung eines Elementes der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Katalysator oder

30 i) für Verbindungen mit X≠CH₂ ein Silan der allgemeinen Formel (XXXII)



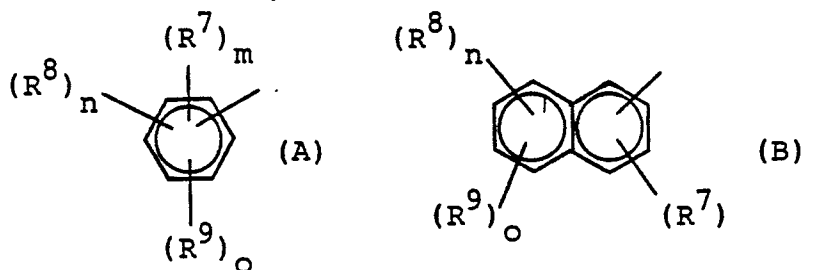
40 mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel (XXXIII)



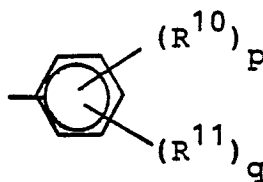
umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ (C₂-C₁₂)Alkyl, das durch Halogen oder (C₁-C₄)Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, das ein-oder zweifach durch (C₁-C₄)Alkyl, Halogen oder (C₁-C₄)Alkoxy substituiert sein kann, (C₄-C₈)Alkenyl, das ein-oder mehrfach durch Halogen und/oder ein-oder zweifach durch (C₁-C₄)Alkoxy substituiert sein kann, einen Phenyl-oder Naphthylrest der Formeln (A) oder - (B)

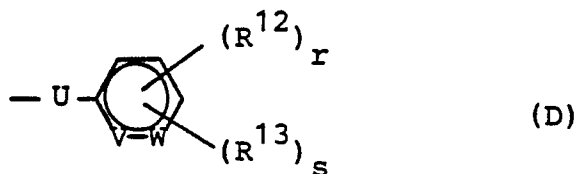
55



10 worin m, n, o die Werte 0 bis 4 in Formel (A) und 0 bis 3 in Formel (B) besitzen mit der Maßgabe, daß
 $0 \leq m + n + o \leq 4$ ist, und R^7 , R^8 , R^9 unabhängig voneinander (C₁-C₄)Alkyl, das durch Hydroxy substituiert sein
 kann, Tri(C₁-C₄)alkylsilyl, Halogen, Nitro, Cyano, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkynyl, Amino, (C₃-C₇)Cycloalkyl,
 15 Phenyl, Phenoxy, (C₁-C₆)Alkoxy, (C₂-C₄)-Alkenyloxy, (C₂-C₄)Alkynyloxy, Hydroxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylthio, -
 Alkynyloxy, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-
 Halogenalkylthio, Halogen(C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkylthio(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy(C₁-C₄)alkoxy,
 Halogen(C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkoxy, (C₂-C₄)Alkenyloxy(C₁-C₄)alkoxy, Halogen(C₂-C₄)alkenyloxy, (C₁-C₄)Alkoxy-
 (C₁-C₄)alkylthio, (C₁-C₄)Alkylthio(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio(C₁-C₄)alkylthio, Halogen(C₁-C₄)alkoxycarbonyl,
 20 Halogen(C₂-C₄)alkenyloxy, Di(C₁-C₆alkyl)amino oder zwei der Reste R^7 , R^8 , R^9 bilden, wenn sie
 orthoständig zueinanderstehen, einen Methylendioxy-, Ethylendioxy- oder (C₂-C₆)Alkylrest,
 R^2, R^3 (C₁-C₃)Alkyl oder zusammen eine Alkylkette, die mit dem benachbarten Siliciumatom einen vier-bis
 sechsgliedrigen Ring ergibt,
 R^4 H, Cyano oder (C₁-C₄)Alkyl und
 25 R^5 einen Phenylrest der Formel (C)

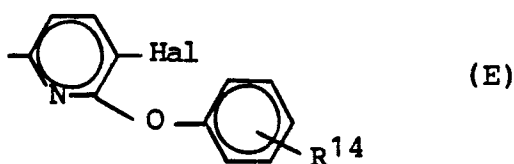


35 worin R^{10} und R^{11} -unabhängig voneinander -H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Halogenalkyl,
 Phenyl, N-Pyrrolyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (D)



40 worin R^{12} und R^{13} -unabhängig voneinander -wiederum H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy und (C₁-C₄)-
 Halogenalkyl bedeuten können,
 45 U für CH₂, CO, O oder S; V, W für CH oder N, wobei nicht beide Reste V, W im selben Molekül N bedeuten
 dürfen,
 p, q = eine ganze Zahl von 0 bis 5 mit der Bedingung, daß die Summe p + q eine Zahl von 1 bis 5
 bedeuten muß,
 r, s = 0, 1 oder 2, mit der Bedingung, daß die Summe von r + s = 0, 1 oder 2 sein muß, und der
 50 Bedingung, daß, falls R^{10} oder R^{11} der Gruppierung (D) entspricht, p, q = 0 oder 1 und p + q = 1 oder 2
 bedeuten muß,
 55 einen Pyridylrest der Formel (E)

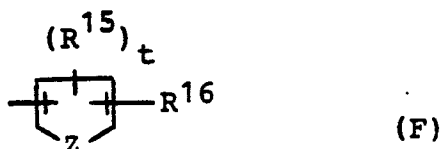
5



10

worin R^{14} = Halogen außer J, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy oder (C_1-C_4) Halogenalkyl und Hal = Halogen oder H bedeutet,
einen Thienyl-oder Furylrest der Formel (F)

15



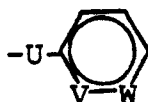
20

worin $Z = O, S$,
 $R^{15} = H$, Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl, CN oder NO_2 und
 R^{16} = gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Propargyl, Allyl bedeutet.

25

3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 = einen Phenylrest der Formel (A) mit $R^7, R^8, R^9 =$ Halogen, (C_1-C_4) Alkyl, (C_2-C_6) Alkenyl, (C_3-C_7) Cycloalkyl, (C_1-C_3) Alkoxy, (C_2-C_4) Alkenyloxy, (C_1-C_4) Halogenalkyl oder (C_1-C_3) Halogenalkoxy,
 $R^4 =$ Wasserstoff und $R^5 =$ einen Rest der Formel C bedeutet, worin $(R^{10})_p$ für H oder 4-Fluor steht und $(R^{11})_q$ in 3-Stellung des Phenylrestes orientiert ist und einen Rest der Formel

30



35

bedeutet.

4. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Anspruch 1 enthalten.

40 5. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthalten.

6. Akarizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthalten.

45 7. Nematocide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 enthalten.

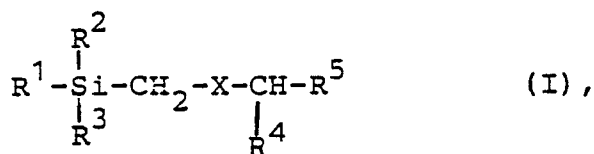
8. Verwendung von Verbindungen der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 als Schädlingsbekämpfungsmittel.

50 9. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Akariden oder Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese, die von ihnen befallenen Flächen, Pflanzen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I appliziert.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

55

1. Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel I



worin

X = CH₂, O, S, NR⁶,

R¹ = (C₂-C₁₈)Alkyl, (C₅-C₇)Cycloalkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, Phenyl, Naphthyl, wobei alle diese Substituenten
 10 gegebenfalls ein-oder mehrfach substituiert sein können, mit Ausnahme von Pentafluorphenyl,

R², R³ = unabhängig voneinander (C₁-C₃)Alkyl, (C₂-C₈)Alkenyl, Phenyl oder R² und R³ eine Alkylkette, die -
 zusammen mit dem Siliciumatom -einen unsubstituierten oder (C₁-C₄)alkyl-substituierten Heterocyclus mit
 vier bis sechs Ringgliedern ergibt,

R⁴ = -H, -CN, -CCl₃, -C≡CH, (C₁-C₄)Alkyl, F, -C(=S)-NH₂,

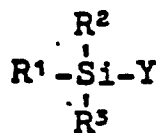
R⁵ = Pyridyl, Furyl, Thienyl, die alle substituiert sein können, Phthalimidyl, Di(C₁-C₄)-alkylmaleinimidyl,
 Thiophthalimidyl, Dihydrophthalimidyl, Tetrahydrophthalimidyl, substituiertes Phenyl mit Ausnahme von 4-
 Acetylphenyl, 2-Chlorphenyl und 4-Ethoxycarbonylacetyl-phenyl,
 oder

R⁴ und R⁵ -zusammen mit dem sie verbrückenden Kohlenstoffatom -einen gegebenenfalls substituierten
 20 Indanyl-, Cyclopentenoyl-oder Cylopentenyl-Rest
 und

R⁶ = H, (C₁-C₃)Alkyl oder Phenyl

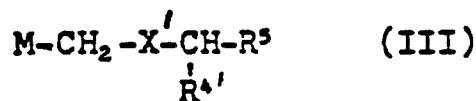
bedeuten, wobei Verbindungen der Formel I, worin R¹ = Phenyl, das in para-Position durch (C₁-C₄)Alkoxy,
 25 Halogen oder (C₁-C₄)Alkyl substituiert ist; R², R³ = CH₃; X = O; R⁴ = H und R⁵ = 3-Phenoxyphenyl oder (4-
 Fluoro-3-phenoxy)phenyl bedeuten, ausgenommen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) für Verbindungen mit X = CH₂ ein Silan der allgemeinen Formel (II),



worin Y eine

nucleofuge Abgangsgruppe wie beispielsweise Halogen oder Sulfonat bedeutet, mit einem metallorgani-
 schen Reagenz der allgemeinen Formel (III),

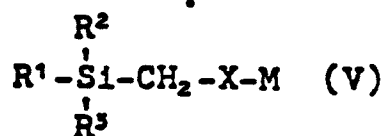
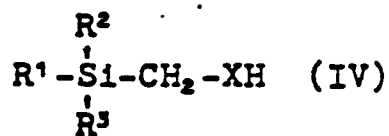


worin M einem

Alkalimetall-oder Erdalkalimetall-Äquivalent, X' einer Methylengruppe und R⁴' H, CN, F oder (C₁-C₄)Alkyl
 50 entspricht,

oder

b) ein Silan der allgemeinen Formel (IV) oder (V)

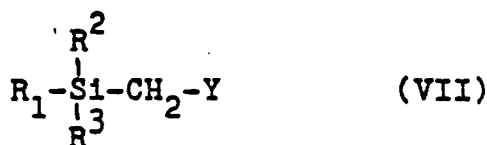


mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel VI,



gegebenenfalls in Gegenwart einer Base,
oder

c) ein Silan der allgemeinen Formel (VII)



mit einer XH-aciden Verbindung des Typs (VIII)

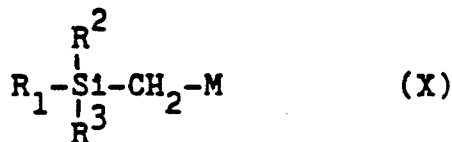


in Gegenwart einer Base oder mit einer metallorganischen Verbindung des Typs IX



oder

d) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (X)

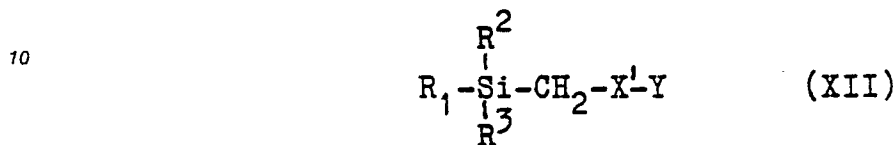


mit einer Verbindung des Typs (XI)

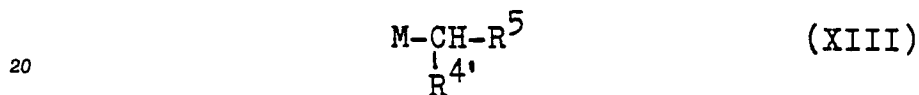


5 oder

e) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XII)

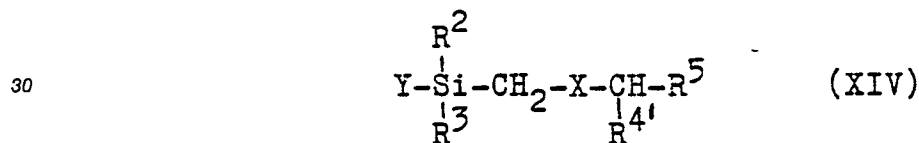


15 mit einer metallorganischen Verbindung der allgemeinen Formel (XIII)



20 oder

f) ein Silan der allgemeinen Formel (XIV)



35 mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XV)

$\text{R}^{1'}-\text{M}$ (XI)

wobei $\text{R}^{1'}$ die Bedeutung von R^1 hat mit Ausnahme von Nitro, Cyano, Amino und carbonylhaltigen Resten

oder

g) ein Silan der allgemeinen Formel (XVI)

40



45

mit einem metallorganischen Reagenz des Typs (XVII)

50 $\text{M}-\text{R}^5$ (XVII)

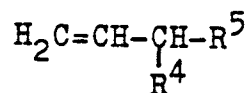
oder

h) für Verbindungen mit $\text{X} = \text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XXX)

55



mit einem Olefin der allgemeinen Formel (XXXI)



in Gegenwart einer Komplexbindung eines Elementes der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Katalysator oder

i) für Verbindungen mit $\text{X}=\text{CH}_2$ ein Silan der allgemeinen Formel (XXXII)

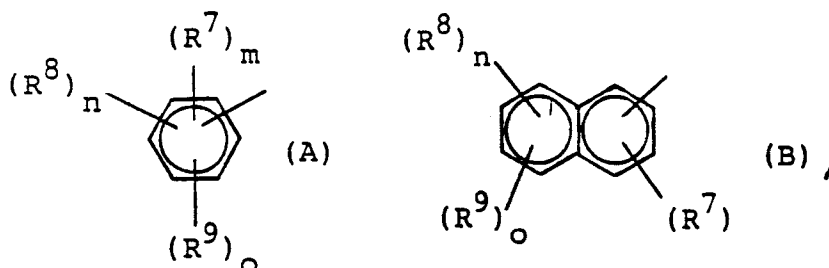


mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel (XXXIII)



umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 (C_2 - C_{12})Alkyl, das durch Halogen oder (C_1 - C_4)Alkoxy substituiert sein kann, Cyclohexyl, das ein-oder zweifach durch (C_1 - C_4)Alkyl, Halogen oder (C_1 - C_4)Alkoxy substituiert sein kann, (C_4 - C_8)Alkenyl, das ein-oder mehrfach durch Halogen und/oder ein-oder zweifach durch (C_1 - C_4)Alkoxy substituiert sein kann, einen Phenyl-oder Naphthylrest der Formeln (A) oder - (B)

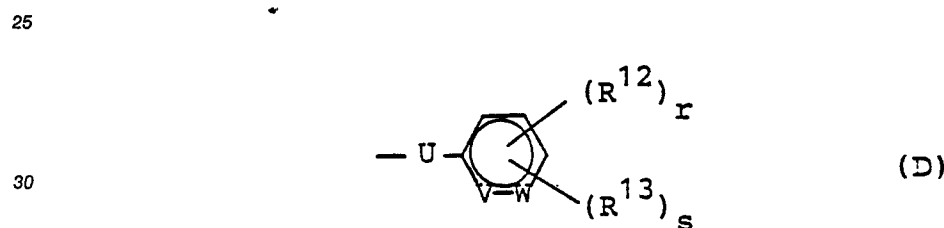


worin m , n , o die Werte 0 bis 4 in Formel (A) und 0 bis 3 in Formel (B) besitzen mit der Maßgabe, daß $0 \leq m + n + o \leq 4$ ist, und R^7 , R^8 , R^9 unabhängig voneinander (C_1 - C_4)Alkyl, das durch Hydroxy substituiert sein kann, Tri(C_1 - C_4)alkylsilyl, Halogen, Nitro, Cyano, (C_2 - C_6)Alkenyl, (C_2 - C_6)Alkynyl, Amino, (C_3 - C_7)Cycloalkyl, Phenyl, Phenoxy, (C_1 - C_5)Alkoxy, (C_2 - C_4)Alkenyloxy, (C_2 - C_4)Alkinyloxy, Hydroxycarbonyl, (C_1 - C_4)Alkylthio, - (C_3 - C_7)Cycloalkyloxy, (C_1 - C_6)Alkylcarbonyl, (C_1 - C_4)Alkoxycarbonyl, (C_2 - C_4)Alkenyloxycarbonyl, (C_2 - C_5)

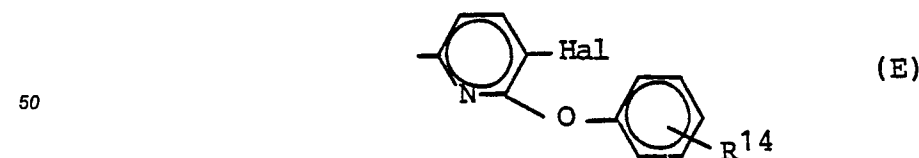
Alkinyloxycarbonyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, (C₁-C₄)Alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₃)Halogenalkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkylthio, Halogen(C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkylthio(C₁-C₄)alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy(C₁-C₄)alkoxy, Halogen(C₁-C₄)alkoxy(C₁-C₄)alkoxy, (C₂-C₄)Alkenyloxy(C₁-C₄)alkoxy, Halogen(C₂-C₄)alkenyloxy, (C₁-C₄)Alkoxy-(C₁-C₄)alkylthio, (C₁-C₄)Alkylthio(C₁-C₄)alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio(C₁-C₄)alkylthio, Halogen(C₁-C₄)alkoxycarbonyl,
 5 Halogen(C₂-C₄)alkenyloxycarbonyl, Di(C₁-C₆alkyl)amino oder zwei der Reste R⁷, R⁸, R⁹ bilden, wenn sie orthoständig zueinanderstehen, einen Methylendioxy-, Ethylendioxy-oder (C₃-C₅)Alkylrest,
 R², R³ (C₁-C₃)Alkyl oder zusammen eine Alkylkette, die mit dem benachbarten Siliciumatom einen vier-bis sechsgliedrigen Ring ergibt,
 R⁴ H, Cyano oder (C₁-C₄)Alkyl und
 10 R⁵ einen Phenylrest der Formel (C)



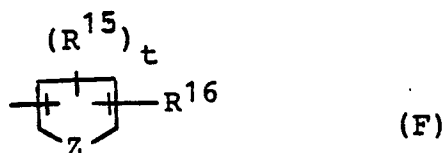
20 worin R¹⁰ und R¹¹ -unabhängig voneinander -H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Halogenalkyl, Phenyl, N-Pyrrolyl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (D)



35 worin R¹² und R¹³ -unabhängig voneinander -wiederum H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy und (C₁-C₄)-Halogenalkyl bedeuten können,
 U für CH₂, CO, O oder S; V, W für CH oder N, wobei nicht beide Reste V, W im selben Molekül N bedeuten dürfen,
 p, q = eine ganze Zahl von 0 bis 5 mit der Bedingung, daß die Summe p + q eine Zahl von 1 bis 5
 40 bedeuten muß,
 r, s = 0, 1 oder 2, mit der Bedingung, daß sie Summe von r + s = 0, 1 oder 2 sein muß, und der Bedingung, daß, falls R¹⁰ oder R¹¹ der Gruppierung (D) entspricht, p, q = 0 oder 1 und p + q = 1 oder 2 bedeuten muß,
 45 einen Pyridylrest der Formel (E)



55 worin R¹⁴ = Halogen außer J, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy oder (C₁-C₄)Halogenalkyl und Hal = Halogen oder H bedeutet, einen Thienyl-oder Furylrest der Formel (F)



worin Z = O, S,

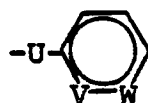
R¹⁵ = H, Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, (C₁-C₄)Halogenalkyl, CN oder NO₂ und

R¹⁶ = gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Propargyl, Allyl

10 bedeutet.

3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ = einen Phenylrest der Formel (A) mit R², R³, R⁴ = Halogen, (C₁-C₄)Alkyl, (C₂-C₆)Alkenyl, (C₃-C₇)Cycloalkyl, (C₁-C₃)Alkoxy, (C₂-C₄)Alkenyloxy, (C₁-C₄)Halogenalkyl oder (C₁-C₃)Halogenalkoxy,

15 R⁴ = Wasserstoff und R⁵ = einen Rest der Formel C bedeutet, worin (R'')ₚ für H oder 4-Fluor steht und - (R'')ₑ in 3-Stellung des Phenylrestes orientiert ist und einen Rest der Formel



bedeutet.

25 4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadinsekten, Akariden oder Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese, die von ihnen befallenen Flächen, Pflanzen oder Substrate eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I appliziert.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 4578

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-0 077 962 (BAYER AG) * Ansprüche *	1	C 07 F 7/08 A 01 N 55/00
E, X	--- EP-A-0 202 893 (SHIONOGI & CO. LTD) * Seiten 1-6; Beispiele; Ansprüche * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 F 7/00 A 01 N 55/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-02-1987	Prüfer PAUWELS G.R.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	